



Dynamique de chaînes de polymère greffés et glissement aux interfaces

Alexis Chennevière

► To cite this version:

Alexis Chennevière. Dynamique de chaînes de polymère greffés et glissement aux interfaces. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2014. Français. NNT : 2014PA112404 . tel-01174918

HAL Id: tel-01174918

<https://theses.hal.science/tel-01174918>

Submitted on 10 Jul 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE PHYSIQUE ÎLE DE FRANCE
LABORATOIRE DE PHYSIQUE DES SOLIDES

DISCIPLINE : PHYSIQUE

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue le 12 décembre 2014 par

Alexis Chennevière

Dynamique de chaînes de polymère greffées et glissement aux interfaces

| | | |
|-------------------------------------|-------------------------|---|
| Directeur de thèse : | Mr. Frédéric Restagno | Chargé de recherche au CNRS (Laboratoire de Physique des Solides) |
| Co-directeur de thèse : | Mme. Liliane Léger | Professeur émérite à l'Université Paris Sud (Laboratoire de Physique des Solides) |
| <u>Composition du jury :</u> | | |
| Président du jury : | Mme. Françoise Brochard | Professeur à l'Université Paris 6 (UMR 168, Institut Curie) |
| Rapporteurs : | Mr. Jean-Louis Barrat | Professeur à l'Université Joseph Fourier (Laboratoire Interdisciplinaire de Physique) |
| | Mr. Michele Sferrazza | Professeur à l'Université Libre de Bruxelles (Laboratoire de Physique expérimentale des interfaces) |
| Examineurs : | Mme. Brigitte Pansu | Professeur à l'Université Paris XI (Laboratoire de Physique des Solides) |
| Invité : | Mr. Fabrice Cousin | Chargé de Recherche au CEA (Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay) |

Remerciements

Ces trois années de doctorat au laboratoire de Physique des Solides d'Orsay ont été pleines de sciences, de travail et surtout de rencontres. On se lance dans une aventure scientifique qui se transforme au fur et à mesure en une très belle aventure humaine. Je souhaite ici remercier un certain nombre de personnes qui ont rendu possible l'aboutissement de cette thèse et qui m'ont tant apporté. Leur soutien a été pour moi une grande source de motivation dans les moments durs et heureux.

Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de thèses : Frédéric Restagno et Liliane Léger. Fréd, merci pour la façon dont tu transmets ta passion pour la science et pour ta grande disponibilité. Ta gentillesse sans fin, ton enthousiasme et ton empathie ont rendu ces trois années de thèse délicieusement stimulantes. Liliane, merci pour toutes ces petites réunions scientifiques qui aiguisent la curiosité et dont on sort avec une envie de faire encore plus. Merci également pour votre pédagogie qui éclaircit tout, et qui m'a également permis de prendre du recul sur mon travail.

Je remercie Dominique Chandesris, directrice du Laboratoire de Physique des Solides pour son accueil.

Je tiens également à remercier les membres du jury qui ont accepté de juger mon travail :

Jean-Louis Barrat et Michele Sferrazza m'ont fait l'honneur de faire le rapport de ce manuscrit. Je les en remercie chaleureusement.

Brigitte Pansu a accepté d'évaluer ce travail de thèse. Merci Brigitte pour votre bonne humeur au quotidien dans le laboratoire et votre engagement de tous les jours pour l'université.

Françoise Brochard, qui m'a initié à la Physique des Polymères m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse. Merci Françoise pour ces cours pleins d'histoire et d'attrait.

Ce travail de thèse n'aurait pas pu aboutir sans l'investissement de nos proches collaborateurs du Laboratoire Léon Brillouin (LLB) à Saclay, de l'Institut des Matériaux Polymères (IMP) de Lyon et de la Northwestern University of Chicago.

Je remercie Fabrice Cousin et François Boué du LLB qui m'ont introduit à la réflectivité de neutrons. François, merci pour toutes tes astuces et tes idées originales, elles m'ont été d'une grande aide. Fabrice, ton accueil, ton aide et ta disponibilité pendant les campagnes neutrons m'ont permis de tenir le coup durant ces longues nuits dans le hall des guides. J'ai adoré démonter et remonter les spectromètres avec toi. Merci également à Frédéric Ott qui a eu la gentillesse de me laisser utiliser le spectromètre PRISM. Ces temps de faisceau supplémentaires ont été plus que précieux. Je remercie aussi les membres du 3ème étage du LLB qui m'ont toujours accueilli avec une grande sympathie.

Ce travail aurait été impossible sans les polystyrène fonctionnalisés qu'ont synthétisés Eric Drockenmuller et Denis Damiron de l'IMP. Merci à vous deux pour ces petites pépites et merci de m'avoir si bien accueilli dans votre laboratoire.

J'ai également eu le plaisir de travailler avec Kenneth Shull de la NorthWestern University of Chicago que je remercie chaleureusement pour ses conseils et ses programmes de calcul en champs auto-cohérent qui ont permis de renforcer la compréhension de nos systèmes.

Un grand merci à toute l'équipe AFPO avec qui j'ai partagé mon quotidien. Merci à Christophe

Poulard pour ses conseils, Son humour normand et ses T-shirts qui donnent le sourire dès le matin. Merci à Sandrine Mariot pour toute l'aide que tu m'a apportée avec ton énergie inépuisable et ton sourire permanent. Merci à Hector Alarcon avec qui nous avons notamment longuement discuté de la température de l'eau. À Laetitia Dies qui a partagé ce bureau si bien rangé d'un seul côté. Et à Stéphanie Vuong pour ces pauses chocolats tardives et récréatives. Merci également à Céline Cohen pour sa bonne humeurs permanentes et pour les PDMS fonctionnalisés qu'elle a synthétisés avec minutie. Merci à Emmanuel Martinot qui a également partagé ce bureau.

L'élaboration des dispositifs expérimentaux que j'ai pu utilisé aurait été impossible sans l'aide et l'expertise du service EIIInstru du LPS. Merci à Vincent Klein, Sambath Saranga, Yannic Simon, Jérémie Sanchez et David Brunello. Vous m'avez fait découvrir l'instrumentation dans une atmosphère incroyable, une discipline dont je n'avais pas sondé la richesse. Merci également à l'atelier de mécanique du LPS :Jean Louis Signoret, Pascal Bedia, et Vira Davoulouray qui ont toujours su répondre à nos attentes même dans l'urgence.

Merci également à toute l'équipe MOUS du LPS avec qui j'ai beaucoup interagi durant ma thèse.

Merci également au personnel administratif. Mélanie Decreaene, Marie France Cozic, Véronique Thieullard, Sandrine Ermissse, Sophie Tourlet merci pour votre aide.

Enfin, je souhaiterais remercier mes amis qui m'ont soutenu pendant ces trois ans. Boki, Beni et Nico, vous avez su quand et comment il fallait me faire sortir du labo. Merci à mes grand parents qui m'ont soutenu tout au long de mes études. Merci à Sylvie et Dan, sans qui tout cela n'aurait jamais existé. Merci à ma mère, Dominique et mes soeurs. Et enfin merci à Marine qui a supporté mes absences répétées lors des sessions neutrons et qui m'a soutenu tout au long de cette aventure.

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Introduction | 1 |
| 1 Généralités sur la physique des polymères | 3 |
| 1.1 Quelques définitions | 3 |
| 1.1.1 Chaîne isolée idéale. | 3 |
| 1.1.2 Chaîne isolée dans un bon solvant | 4 |
| 1.1.3 Les solutions de polymère en bon solvant | 4 |
| 1.1.4 Fondu de polymère et mélange. | 5 |
| 1.2 Les polymères aux interfaces | 6 |
| 1.2.1 Brosse de polymère en bon solvant. | 6 |
| 1.2.2 Brosse de polymère exposée à un fondu | 7 |
| 1.2.3 Profils de densité et théorie en champ auto cohérent | 8 |
| 1.3 Propriétés dynamiques des fondus de polymère. | 11 |
| 1.3.1 Le cas non enchevêtré : modèle de Rouse | 12 |
| 1.3.2 Dynamique de fondus enchevêtrés : le modèle de reptation | 13 |
| 1.4 Dynamique de solutions de polymère | 15 |
| 1.4.1 Dynamique de chaîne en solution diluée : le modèle de Zimm | 15 |
| 1.4.2 Solutions de polymère enchevêtrés | 15 |
| 1.5 Dynamique de chaînes de polymère en étoile et de chaînes greffées. | 16 |
| 1.6 Interactions dynamiques entre chaînes libres et chaînes greffées. | 18 |
| 1.6.1 Cicatrisation d'interfaces | 19 |
| 1.6.2 Écoulement de polymère sur une surface. | 21 |
| 1.7 Confinement et température de transition vitreuse | 26 |
| 1.8 ouverture de la problématique. | 27 |
| 2 Préparation et caractérisation des brosses de polymères | 30 |
| 2.1 Techniques physiques et physico-chimiques classiques de caractérisation des couches greffées et des polymères : | 30 |
| 2.1.1 Microscopie à force atomique (AFM) | 31 |
| 2.1.2 Ellipsométrie | 32 |
| 2.1.3 Réflectivité de rayons X | 33 |
| 2.1.4 Caractérisation par GPC. | 34 |
| 2.2 Principe du greffage | 34 |
| 2.3 Synthèse de polystyrène NH ₂ terminé. | 35 |
| 2.3.1 Polymérisation radicalaire classique | 35 |
| 2.3.2 Polymérisation radicalaire contrôlée | 36 |
| 2.4 Ancrage de chaînes de PS-NH ₂ | 38 |
| 2.4.1 Préparation de la surface du silicium. | 38 |
| 2.4.2 Fonctionnalisation des surfaces. | 39 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 2.4.3 | Contrôle du greffage du polystyrène | 39 |
| 2.4.4 | Variante du protocole de greffage | 41 |
| 2.5 | Fabrication de brosses de PDMS bimodales. | 43 |
| 2.5.1 | Synthèse du 1-hydrogeno, 7-chloro, octamethyltetrasiloxane. | 44 |
| 2.5.2 | Silanisation des lames de verre | 46 |
| 2.5.3 | Fabrication d'une couche greffée | 46 |
| I | Résultats sur la dynamique et la conformation de chaînes greffées par réflec- | 49 |
| | tivité de neutrons | |
| I.1 | La réflectivité de neutrons | 52 |
| I.1.1 | Principe de la réflectivité de neutrons | 52 |
| I.1.1.1 | Interactions neutrons-matière et calcul de l'indice : | 52 |
| I.1.1.2 | Calcul de l'indice de réfraction « neutronique » | 53 |
| I.1.1.3 | Expression du coefficient de réflectivité | 54 |
| I.1.2 | Calcul du coefficient de réflexion pour un milieu matériel stratifié | 54 |
| I.1.3 | les montages expérimentaux. | 55 |
| I.1.3.1 | Le réflectomètre en temps de vol EROS | 56 |
| I.1.3.2 | Le réflectomètre $\theta/2\theta$ PRISM | 57 |
| I.1.4 | Détermination du profil de densité | 57 |
| I.1.4.1 | Méthodes d'optimisation | 58 |
| I.1.4.2 | Paramétrisation du profil. | 59 |
| I.1.4.3 | Contraintes des méthodes d'ajustement | 59 |
| I.2 | Cinétique d'interdigitation entre une brosse de polymère et un fondu | 61 |
| I.2.1 | Préparation des échantillons. | 61 |
| I.2.2 | Évolution des spectres de réflectivité neutrons et des profils de densité | 64 |
| I.2.3 | Interdigitation à l'équilibre | 68 |
| I.2.3.1 | Modèle analytique | 68 |
| I.2.3.2 | Calcul par champ auto cohérent : | 70 |
| I.2.3.3 | Discussion et modélisation de la cinétique d'interdigitation : | 76 |
| I.3 | Interdigitation entre une brosse et un fondu de polymère cisailé | 84 |
| I.3.1 | Préparation des échantillons. | 85 |
| I.3.2 | Dispositif expérimental de cisaillement | 86 |
| I.3.2.1 | Cellule de cisaillement | 87 |
| I.3.2.2 | Dispositif de chauffage | 87 |
| I.3.2.3 | Dispositif de trempe | 88 |
| I.3.2.4 | Déroulement d'une expérience de cisaillement | 89 |
| I.3.2.5 | Limites du dispositif expérimental | 90 |
| I.3.3 | Résultats expérimentaux et discussion | 91 |
| I.3.3.1 | Conformation sous cisaillement. | 91 |
| I.3.3.2 | Cinétique de relaxation de chaînes cisillées | 95 |
| I.3.3.3 | Proposition d'expérience | 97 |
| I.3.4 | Conclusion sur le cisaillement | 98 |
| I.4 | Conformation et dynamique d'une brosse confinée | 100 |
| I.4.1 | Préparation de brosses confinées | 101 |
| I.4.2 | Conformation des films « as spun » | 101 |
| I.4.2.1 | Résultats expérimentaux | 102 |

| | | |
|-------------|---|------------|
| I.4.2.2 | Discussion sur la déstabilisation des chaînes greffées. | 106 |
| I.4.3 | Relaxation de chaînes greffées en géométries confinées | 106 |
| I.4.3.1 | Résultats expérimentaux | 106 |
| I.4.3.2 | Discussion et pistes d'interprétations. | 109 |
| I.4.4 | Simulations de brosses confinées en champs cohérents | 109 |
| I.4.4.1 | Influence de l'épaisseur de confinement et de la densité de greffage | 110 |
| I.4.4.2 | Transition de gonflement en géométrie confinée | 113 |
| II | Résultats sur le glissement d'une solution de polymère sur une surface greffée | 119 |
| II.1 | Extrapolation du modèle de Brochard sur le glissement en solution | 122 |
| II.1.1 | Régime de chaînes greffées dominantes | 122 |
| II.1.2 | Régime de chaînes libres dominantes | 123 |
| II.1.2.1 | Régime de faible densité de greffage | 123 |
| II.1.2.2 | Régime de densité de greffage intermédiaire.. . . . | 124 |
| II.2 | La vélocimétrie par photolyse en volume | 127 |
| II.2.1 | La fluorescence. | 127 |
| II.2.2 | Le photoblanchiment | 128 |
| II.2.3 | Le principe de la mesure. | 128 |
| II.2.4 | Mise en œuvre expérimentale | 129 |
| II.2.4.1 | La source de lumière | 129 |
| II.2.4.2 | Montage expérimental | 130 |
| II.2.5 | Détermination des vitesses de glissement | 131 |
| II.2.6 | Limites de la méthode photolyse en volume. | 132 |
| II.2.7 | Solution de PDMS fonctionnalisés par une sonde fluorescente | 133 |
| II.2.7.1 | Le Fractionnement | 134 |
| II.2.7.2 | Mesure du coefficient de diffusion de chaînes marquées en solution | 135 |
| II.3 | Premiers Résultats expérimentaux | 140 |
| II.3.1 | Glissement sur une brosse dense de chaînes courtes. | 140 |
| II.3.2 | Glissement sur une brosse bimodale. | 141 |
| II.3.2.1 | Discussion | 142 |
| | Conclusion Générale | 146 |

Introduction

Les polymères sont présents à l'état naturel, mais également dans un grand nombre d'applications industrielles comme les plastiques. La production de matières plastiques représente actuellement le plus gros volume de production mondiale de matériaux synthétiques. Ils interviennent notamment dans la fabrication de matériaux composites qui sont de plus en plus utilisés dans le bâtiment, l'aéronautique, l'industrie automobile ou encore pour des applications biomédicales (et bien d'autres). Dans ces matériaux composites, les polymères jouent en général le rôle d'une matrice permettant d'incorporer différents types de charges afin d'obtenir des propriétés originales (mécaniques, optiques, thermiques, etc.). Dans de tels systèmes multiphasiques, l'ensemble des propriétés est fortement influencé par la présence des interfaces entre les charges et la matrice polymère. Ceci est encore renforcé par l'augmentation du nombre de composites faisant intervenir des nanocharges ou par le développement récent des films coextrudés nanométriques. La caractérisation des propriétés mécaniques, et en particulier l'adhésion et la friction à ces interfaces nombreuses, s'avère donc une question aussi bien fondamentale que potentiellement transférable. Dans de nombreux cas, le développement de surfaces aux propriétés adhésives spécifiques fait appel à l'utilisation « d'interfaces décorées ». Ces interfaces sont composées d'un substrat solide sur lequel des chaînes de polymère sont plus ou moins bien ancrées. Ces chaînes se couplent mécaniquement au matériau environnant et contrôlent la transmission des contraintes. On comprend intuitivement ici que ce couplage dépend en particulier de la pénétration des chaînes de surface dans la matrice et que la dynamique de ces chaînes joue un rôle important dans la cinétique de fabrication de ces interfaces comme dans leurs propriétés mécaniques. Dans cette thèse, les systèmes que nous avons étudiés sont constitués d'une couche de chaînes de polymère dont une extrémité est liée de manière covalente à un substrat solide. Ces *brosses* de polymère, constituent un système modèle pour des interfaces décorées : il existe un certain nombre de prédictions théoriques sur leur dynamique, leur capacité à être sollicitées mécaniquement et elles constituent un système de choix pour tenter de les vérifier. Notre but a été d'étudier la conformation et la dynamique de ces chaînes greffées lorsque ces dernières sont soumises à différents types de sollicitations afin de comprendre les mécanismes moléculaires régissant les propriétés d'adhésion et de friction de ce type d'interface. Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous présenterons un état de l'art sur la physique des polymères libres et greffés qui nous permettra, d'une part d'introduire les notions nécessaires à la compréhension de nos systèmes expérimentaux et d'autre part, de détailler les différentes questions scientifiques que nous nous sommes posées.

Le deuxième chapitre présentera, quant à lui, les polymères que nous avons utilisés et les méthodes de fabrication de brosses de polymère. Par la suite, le manuscrit sera divisé en deux parties. La première des parties présentera l'étude de la dynamique de chaînes greffées par réflectivité de neutrons lorsque ces dernières sont soumises à trois types de sollicitations. Nous y exposerons le principe de fonctionnement de cette technique ainsi que les méthodes d'analyses de données que nous avons développées. Les résultats expérimentaux de cette étude seront présentés et interprétés pour chaque type de sollicitation. Dans une deuxième partie, nous avons étudié les propriétés de friction de brosse de polymère lorsqu'une solution de polymère s'écoule sur cette dernière. Plus

particulièrement, nous avons mesuré les vitesses de glissement à la paroi qui apparaissent dans ces systèmes grâce à la vélocimétrie laser par photolyse en volume. Le principe de fonctionnement de cette technique expérimentale sera tout d'abord présenté, puis les premiers résultats expérimentaux seront présentés et discutés.

Chapitre 1

Généralités sur la physique des polymères

1.1 Quelques définitions

Le terme « polymère » fut utilisé dès 1866 par Berthelot qui a observé que « le styrolène (styrène) chauffé à 200 °C pendant quelques heures se transforme en un **polymère** résineux ». Il désigne ainsi probablement le premier polymère synthétique reconnu : le polystyrène [1]. La définition actuelle d'un polymère trouve son origine dans les travaux de Staudinger (prix Nobel 1953) qui fut le premier à démontrer que ces matériaux polymères étaient constitués de molécules géantes, les macromolécules, dans les années 1920. Ces travaux marquent l'origine de l'essor de la production des polymères synthétiques. Les polymères sont donc constitués des macromolécules formées de l'enchaînement d'un grand nombre d'unités chimiques (appelées monomères) liées par des liaisons covalentes. Ces macromolécules peuvent présenter une grande variété de structures, telles que des ramifications ou l'enchaînement de monomères de différentes natures chimiques. Nous considérons uniquement le cas où le polymère est constitué d'un seul type de macromolécules en chaîne linéaire composée de monomères chimiquement identiques de masse molaire m_0 (à l'exception des extrémités de chaînes). Le nombre de monomères par chaîne est usuellement appelé indice de polymérisation N et peut varier entre quelques 100 et 10^6 . Dans ce chapitre, nous introduisons un certain nombre de notions classiques permettant de décrire la physique des polymères en nous appuyant en premier lieu sur la statistique d'une chaîne isolée pour ensuite décrire le comportement des solutions et des fondus de polymère. Ces concepts permettront alors d'aborder les questions de la configuration et de dynamique de chaînes de polymère localisées à une interface. La suite de ce chapitre consistera à expliciter ce que l'on sait sur les différents mécanismes moléculaires contrôlant la dynamique de chaînes libres et de chaînes ancrées en surface, ainsi que leurs conséquences sur les propriétés d'adhésion et de friction.

1.1.1 Chaîne isolée idéale

Une chaîne de polymère est dite idéale lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre les monomères d'une même chaîne et que les liaisons entre monomères sont infiniment flexibles. Dans de telles conditions et pour des chaînes suffisamment longues, on peut montrer que la conformation d'une chaîne est décrite par une marche aléatoire à trois dimensions de N pas de longueur moyenne a , la taille d'un monomère. Ce processus donne lieu à une conformation moyenne gaussienne, dont la distance quadratique moyenne entre les deux extrémités, que nous appellerons le *rayon* R_0 , est donnée par :

$$R_0 = a\sqrt{N} \quad (1.1)$$

Le rayon de giration R_g , qui est une autre caractéristique du rayon de la pelote statistique, est donné par : $R_g = \frac{R_0}{\sqrt{6}}$.

1.1.2 Chaîne isolée dans un bon solvant

Un *bon solvant* est un solvant dans lequel les monomères, par suite de compensations partielles entre entropie et enthalpie de mélange, préfèrent être entourés de solvant que d'autres monomères. Il est caractérisé par un paramètre d'interaction réduit monomère/solvant, χ , dont la valeur est inférieure à 1/2. Dans un tel solvant, les monomères au sein de la chaîne se repoussent par le biais d'une interaction de type volume exclu. Ce volume exclu v dépend de la valeur de χ par la relation [2] : $v = a^3(1 - 2\chi)$. On voit bien que pour χ plus petit que 1/2, ce terme est répulsif. Sous l'effet de cette interaction, les monomères se repoussent et les dimensions de la chaîne sont plus grandes que pour une chaîne idéale. En utilisant une approche en champ moyen, développée initialement par Flory, l'énergie libre d'une chaîne est la somme de deux termes. La première contribution est entropique et représente l'élasticité de la chaîne (lorsqu'on étire la chaîne, on interdit un certain nombre de ses configurations, par rapport à la chaîne idéale libre, et donc on réduit son entropie. Cela coûte de l'énergie libre). La deuxième, quant à elle, tient compte des interactions répulsives de volume exclu entre monomères. L'énergie libre d'une chaîne de rayon R peut alors s'écrire :

$$\frac{F}{k_B T} = \frac{R^2}{R_0^2} + v \frac{N^2}{R^3} \quad (1.2)$$

Il s'agit d'une approche de champ moyen, car l'élasticité est évaluée comme si la chaîne était idéale, et le terme de répulsion est moyenné sur tout le volume de la chaîne, comme s'il n'y avait pas de répulsion monomère/monomère. En minimisant cette énergie libre, P. J. Flory a proposé la relation entre rayon de la chaîne et indice de polymérisation définissant ce que l'on nomme depuis le rayon de Flory d'une chaîne en bon solvant. Lorsque $\chi = 0$, la taille de la chaîne, définie par la distance moyenne entre ses extrémités, est donnée par :

$$R_F = aN^{3/5}$$

1.1.3 Les solutions de polymère en bon solvant

La notion de chaîne idéale de Flory, en bon solvant, permet de décrire les solutions ayant une fraction volumique en monomère ϕ suffisamment faible pour considérer que les chaînes n'interagissent pas les unes avec les autres. On définit la fraction volumique de premier recouvrement $\phi^* = N^{-4/5}$ qui correspond à la concentration pour laquelle les sphères moyennes occupées par les chaînes entrent en contact. Cette fraction volumique de premier recouvrement permet de classer les solutions de polymère en 4 catégories selon la valeur de ϕ :

- $\phi < \phi^*$: La solution est dite *diluée*. Les chaînes ne se recouvrent pas et s'évitent les unes les autres à cause des interactions de volume exclu. La solution est idéale.
- $\phi^* \ll \phi \ll 1$: La solution est dite *semi-diluée*. Les chaînes sont interpénétrées. Il s'agit d'une solution non idéale, même si la concentration en monomères est très faible, car les interactions de volume exclu peuvent à priori coupler tous les monomères de toutes les chaînes.
- $\phi \lesssim 1$: La solution est concentrée. Des interactions d'ordre supérieur aux interactions de paire monomère/monomère peuvent intervenir.
- $\phi = 1$: Il n'y a plus de solvant, on parle de *fondus de polymère*.

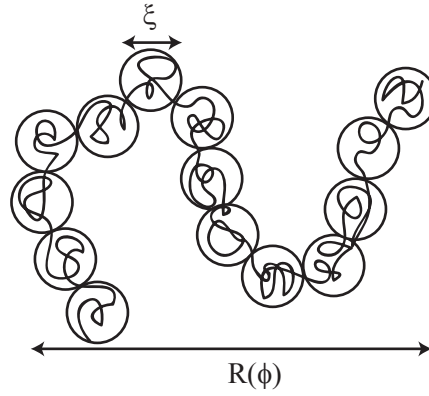


FIGURE 1.1 – Une chaîne de polymère en solution semi-diluée. La taille du blob ξ est fixée par la distance moyenne entre chaînes différentes.

Solution semi-diluée

Dans le régime semi-dilué, les interactions de volume exclu s'exerçant sur un monomère particulier sont de deux types. Une partie de cette interaction répulsive est exercée par les monomères de la même chaîne qui a tendance à faire gonfler la chaîne. La seconde partie vient de l'interaction avec les monomères des chaînes environnantes qui ont tendance à contracter la chaîne considérée sur elle même. Pierre-Gilles de Gennes a proposé un traitement statistique afin de rendre compte de ces interactions qui repose sur l'introduction d'une longueur d'écrantage [2] $\xi = a\phi^{-3/4}$ correspondant à la distance moyenne entre chaînes. Une chaîne peut ainsi être décomposée en une succession de « blobs » de taille ξ possédant chacun g monomères (figure 1.1). En dessous de cette longueur caractéristique, les interactions de volume exclu ne sont pas écrantées, ainsi chaque blob se comporte comme une chaîne isolée en bon solvant tel que : $\xi = ag^{3/5}$. Au-dessus de ξ , les interactions sont écrantées, la chaîne de blob adopte alors la conformation gaussienne d'une chaîne idéale, de taille $R(\phi)$:

$$R(\phi) = \xi \sqrt{\frac{N}{g}} = aN^{1/2}\phi^{-1/8} \quad (1.3)$$

1.1.4 Fondu de polymère et mélange

Intéressons-nous désormais aux propriétés statiques des chaînes polymères lorsqu'il n'y a plus de solvant. Dans un fondu de polymère constitué de mêmes chaînes d'indice de polymérisation N , les interactions de volume exclu intra et extra moléculaires se compensent. Une chaîne de polymère adopte la conformation d'une chaîne idéale de rayon $R_0 = a\sqrt{N}$. Ceci a été vérifié expérimentalement par diffusion de neutrons aux petits angles (SANS)[3]. Lorsque l'on mélange des chaînes A et B d'indices de polymérisation respectifs N et P chimiquement identiques, la conformation des chaînes A est influencée par P . Par un calcul statistique, on peut montrer que la chaîne A a au maximum \sqrt{N} contacts avec une chaînes B. Ces contacts contribuent à l'écrantage des interactions de volume exclu intra chaîne. Si $P > \sqrt{N}$, alors les chaînes B sont suffisamment longues pour écranter totalement les interactions de volume exclu et la chaîne A reste gaussienne. À l'inverse, si $P < \sqrt{N}$, l'écrantage est insuffisant et la chaîne A peut se décomposer en blob de taille ξ comportant g monomère comme dans les solutions de polymère. En dessous ξ , les chaînes B sont suffisamment longues pour écranter les interactions au sein d'un blob. On en déduit alors que $P = \sqrt{g}$ et $\xi = a\sqrt{g} = aP$. Au-dessus de ξ , les interactions ne sont plus écrantées et la chaîne de blobs de taille ξ adopte la conformation d'une chaîne isolée dans un bon solvant. Ainsi, dans un tel mélange de polymères A et B chimiquement identiques, le rayon $R_P(N)$ des chaînes A est

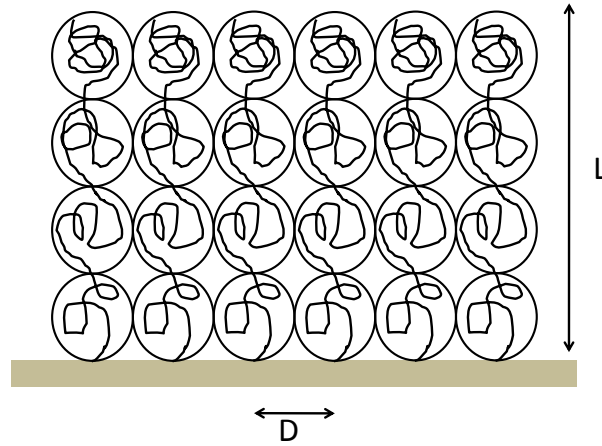


FIGURE 1.2 – Schéma d'une brosse de polymère selon la modélisation d'Alexander - de Gennes.

donné par :

$$R_P(N) = \begin{cases} a\sqrt{N} & \forall P \geq \sqrt{N} \\ \xi \left(\frac{N}{g} \right)^{3/5} = aP^{-1/5} N^{3/5} & \forall P < \sqrt{N} \end{cases} \quad (1.4)$$

Le rayon $R_P(N)$ étant proportionnel à $N^{3/5}$ pour $P < \sqrt{N}$, les chaînes de polymère B peuvent être assimilées à un solvant avec un paramètre de volume exclu $v = a^3 P^{-1}$. Lorsque les polymères A et B ne sont pas chimiquement identiques, le paramètre v dépend alors du paramètre χ :

$$v = a^3 \frac{1 - 2P\chi}{P} \quad (1.5)$$

1.2 Les polymères aux interfaces

La conformation des chaînes en volume, à une échelle grande devant la taille d'un monomère, est dominée par le nombre de conformations que peuvent adopter ces chaînes. Si elles sont attachées sur une surface solide, le nombre de conformations possibles est diminué et de nouveaux comportements apparaissent suivant le nombre de chaînes ancrées et la manière dont elles sont ancrées (adsorbées ou greffées). Nous décrivons maintenant les conformations adoptées par ces chaînes ancrées en surface en fonction des paramètres moléculaires.

1.2.1 Brosse de polymère en bon solvant

Une brosse de polymère est constituée de chaînes de polymère dont une et une seule extrémité est liée de manière covalente à un substrat solide comme schématiquement représenté sur la figure 1.2. On note ν le nombre de chaînes greffées par unité de surface et D la distance moyenne entre points de greffage. On peut également définir une densité de greffage adimensionnée $\Sigma = \left(\frac{a}{D} \right)^2$ que nous utiliserons par la suite. Nous présenterons ici quelques notions importantes décrivant la physique de ces systèmes dans différentes conditions. La présence d'une surface solide ainsi que la proximité des chaînes greffées donnent lieu à des effets variés qui modifient leur conformation. Alexander et de Gennes [4] furent les premiers à modéliser la conformation d'une brosse de polymères dans un bon solvant. On distingue deux régimes selon la valeur de Σ . Pour des densités de greffage inférieures à $\Sigma = N^{-6/5}$, la distance entre points de greffage est trop grande pour

qu'une chaîne subisse des interactions de la part des chaînes greffées voisines. Dans ce régime appelé *régime champignon*, les chaînes ancrées en surface adoptent la conformation de chaînes isolées dans un bon solvant. L'extension L de la brosse n'est autre que le rayon de Flory des chaînes $R_F = N^{3/5}$. Lorsque Σ devient supérieur à $N^{-6/5}$, les répulsions intermoléculaires ont pour effet d'étirer les chaînes perpendiculairement à la surface. Afin de décrire ce cas de figure, Alexander fait l'hypothèse que toutes les chaînes sont étirées de la même manière sur une longueur L . Il se forme alors au voisinage du substrat une solution semi-diluée dont la taille des blobs est imposée par D . Les chaînes peuvent alors être décrites par un empilement compact de blobs, et l'extension L est donnée par :

$$L = aN\Sigma^{1/3} \quad (1.6)$$

1.2.2 Brosse de polymère exposée à un fondu

L'utilisation de brosses de polymère permet notamment de rendre compatibles un substrat solide et un fondu de polymère ou un élastomère. Les chaînes ancrées en surface peuvent agir comme un velcro moléculaire qui augmente le pouvoir d'adhésion des surfaces. Cette propriété est largement utilisée dans la conception de matériaux composites afin de renforcer les interfaces entre la charge utilisée et la matrice polymère. Le contrôle de la transmission des contraintes entre le substrat et le fondu de polymère dépend en grande partie de l'interpénétration entre la brosse et le fondu ou l'élastomère. Nous considérons ici le cas d'une brosse de polymère d'indice de polymérisation N et de densité de greffage Σ en contact avec un fondu chimiquement identique d'indice de polymérisation P . Pierre-Gilles de Gennes [5] et ensuite Elie Raphaël [6] ont modélisé l'extension des chaînes greffées ainsi que leur interpénétration avec les chaînes libres du fondu en utilisant une approche de type Flory. Leurs résultats sont résumés dans le diagramme (P, Σ) représenté dans la figure 1.3. Ce diagramme est découpé en six zones distinctes que nous allons détailler. Lorsque la densité de greffage est telle que les chaînes greffées ne peuvent s'interpénétrer ($D > R$), L est donné par la taille d'une chaîne constituée de N monomère dans un fondu d'indice de polymérisation P . Pour $P > \sqrt{N}$ les chaînes se comportent idéalement et $L_1 = a\sqrt{N}$ pour $\Sigma < \Sigma_{1-4} = N^{-1}$ (zone 1 du diagramme). Pour $P < \sqrt{N}$, les chaînes du fondu viennent gonfler les chaînes greffées et on trouve $L_2 = aN^{3/5}P^{-1/5}$ pour $\Sigma < \Sigma_{2-3} = P^{2/5}N^{-6/5}$ (zone 2). Lorsque Σ dépasse la valeur limite pour laquelle les chaînes greffées s'interpénètrent, les interactions entre ces chaînes commencent à intervenir. Comme dans le cas d'une brosse gonflée, on considère que chaque chaîne occupe un volume $V \sim LD^2$. L'énergie libre d'une chaîne s'écrit alors :

$$\frac{F}{k_bT} \sim \frac{L^2}{Na^2} + \frac{a^3}{P} \frac{N^2}{LD^2} \quad (1.7)$$

Nous nous intéressons en premier lieu à la zone 4 du diagramme. Dans cette zone Σ est légèrement supérieure au seuil d'interpénétration des chaînes greffées. Cependant le terme d'interaction de volume exclu de l'énergie libre est négligeable devant le terme entropique tant que $\Sigma < \Sigma_{3-4} = PN^{-3/2}$. Dans cette zone, on peut alors négliger les interactions de volume exclu et les chaînes greffées sont idéales : $L_4 = a\sqrt{N}$. L'interpénétration entre le fondu et la brosse est totale. Dans la région 3, la répulsion entre chaînes greffées, n'est plus négligeable et L se calcule par minimisation de l'équation 1.7 par rapport à L . On trouve alors $L_3 = aNP^{-1/3}\Sigma^{1/3}$. Lorsque la densité de greffage devient trop élevée, la pénalité entropique associée à la pénétration d'une chaîne libre est trop importante (pour permettre la pénétration d'une chaîne libre, il faut sur étirer des chaînes greffées), par conséquent ces dernières sont expulsées de la brosse. Ce régime est appelé : régime de *brosse sèche*, et correspond à la zone 5 du diagramme. Au sein d'une brosse sèche, la fraction volumique en chaînes greffées est donc $\phi = 1$. Or $\phi = \frac{aN}{L}\Sigma$, on en déduit l'extension de la chaîne greffée, $L_5 = aN\Sigma$. La frontière entre les zones 3 et 5 se trouve en égalisant L_3 et L_5 : $\Sigma_{3-5} = P^{-1/2}$.

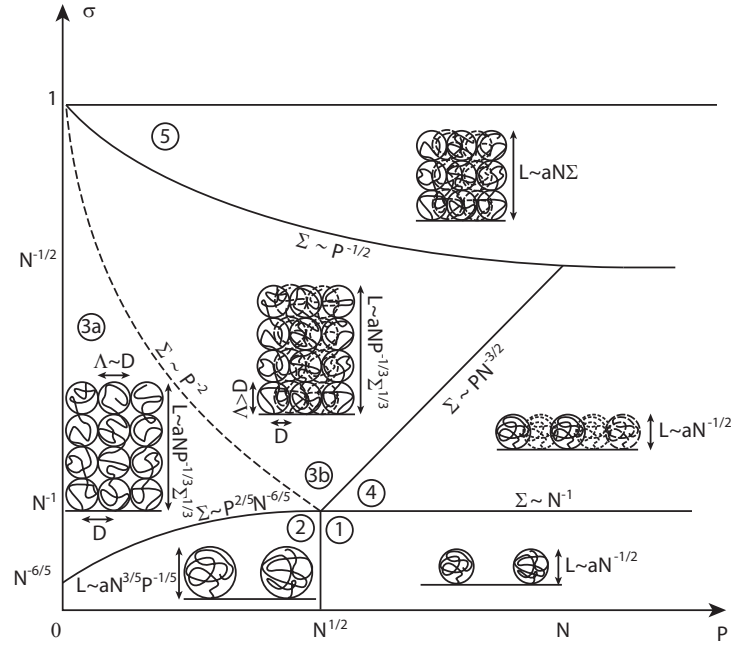


FIGURE 1.3 – Diagramme de phase des conformations de chaînes greffées d'indice de polymérisation N et de densité de greffage Σ exposées à un fondu chimiquement identique d'indice de polymérisation P .

Quant à la frontière entre les zones 4 et 5, elle est donnée par $\Sigma_{4-5} = N^{-1/2}$. Lorsque l'on raisonne en terme de blobs, on peut voir que la zone 3 peut se décomposer en deux parties comme indiqué sur la figure 1.3. Dans la région 3a, une chaîne greffée se comporte comme une chaîne isolée dans un mélange à l'échelle d'un blob de taille D : $D = a g^{3/5} P^{-1/5}$. Lorsque D devient plus petit que la taille d'un blob de mélange ($\xi = aP$) cette représentation ne tient plus (zone 3b). Cette valeur de D correspond à $\Sigma = P^{-2}$. On peut alors redécomposer une chaîne greffée en $\frac{N}{g_\xi}$ blobs idéaux (car de taille inférieure à aP) de taille $\tilde{\xi}$. La fraction volumique en monomères appartenant aux chaînes greffées est toujours donnée par $\phi = \frac{Na\Sigma}{L}$ et peut aussi s'exprimer $\phi = \frac{g_\xi a^3}{\tilde{\xi}^3}$. En utilisant l'expression de L_3 on trouve alors : $\tilde{\xi} = a \Sigma^{-1}$. En résumé, ce diagramme possède un grand nombre de régimes chacun résultant de la balance entre les interactions que subissent les chaînes greffées de la part des chaînes greffées environnantes et des chaînes du fondu. Dans la zone 4 du diagramme, on remarque que la densité de greffage est le paramètre pilotant le degré d'interdigitation entre la brosse et le fondu. Les modèles en loi d'échelle présentés dans ce paragraphe prédisent une interdigitation soit nulle, soit totale. Nous verrons par la suite que la réalité est moins tranchée.

1.2.3 Profils de densité et théorie en champ auto cohérent

Les approches en loi d'échelle permettent de bien décrire les dépendances de l'extension des brosses en bon solvant ou face à un fondu en fonction des différents paramètres moléculaires (N, P, Σ), mais elles présupposent que toutes les chaînes greffées sont étirées de la même manière, ce qui restreint trop leurs conformations accessibles. L'évolution de la fraction volumique en monomère $\phi(z)$ de la brosse par rapport à z , la distance au substrat, aussi appelé profil de densité, est donc dans cette approche une constante depuis la paroi jusqu'à la distance L , et tombe ensuite à zéro. Cependant, les profils de densités mesurés expérimentalement par réflectivité de neutrons ne

révèlent pas un tel profil que se soit en fondu [7] ou en bon solvant [8]. Afin de mieux décrire le profil de densité d'une brosse de polymère, nous avons dans cette thèse, fait appel à la théorie en champ auto cohérent (Self Consistent Field) (SCF) dont les principes sont brièvement présentés dans cette section. En 1965, Edwards montra que l'évaluation des probabilités de distribution de configurations de chaînes de polymère en interaction est analogue au problème classique de calcul des fonctions d'ondes décrivant un système d'électrons en interaction dans un potentiel [9]. Les méthodes de résolution de ce problème, comme la méthode de Hartree, peuvent donc être appliquées au cas des interfaces polymère [10]. Nous considérons une fonction de distribution $q(r, r', s)$ qui correspond à la probabilité qu'une portion de chaîne possédant $n = sN$ monomère ($0 < s < 1$) ait initié sa marche aléatoire en r et l'ait terminée en r' . Dans le cas d'une chaîne idéale (pas d'interaction de volume exclu), q correspond à la fonction de distribution d'une marche aléatoire de s pas, régie par l'équation de diffusion en dimension 3 ci-dessous :

$$\frac{1}{N} \frac{\partial q}{\partial s} = \frac{a^2}{6} \Delta q(r, r', s) \quad (1.8)$$

Si la marche aléatoire est affectée par un potentiel $w(r)$, les poids statistiques de toutes les configurations ne sont plus égaux, mais régis par une distribution de Boltzmann. Cela modifie l'équation de diffusion de la manière suivante :

$$\frac{1}{N} \frac{\partial q}{\partial s} = \frac{a^2}{6} \Delta q(r, r', s) - \frac{w(r)}{kT} q(r, r', s) \quad (1.9)$$

Cette équation forme la base de la SCF et ressemble formellement à une équation de Shrödinger, d'où l'analogie entre électrons et polymères. Dans un système composé de plusieurs chaînes en interaction, chacune des chaînes est décrite par une fonction de distribution q et un potentiel $w_i(r)$ qui peut être déduit si les positions de tous les polymères présents sont connues. Il en résulte un système d'équations différentielles dont la taille correspond au nombre de chaînes dans le système. Ce nombre étant très grand, il est nécessaire d'approximer le potentiel par un argument de champs moyen afin de pouvoir résoudre le problème. Ce potentiel $w(r)$ résulte de la contribution de trois interactions :

$$w(r) = w_{\text{Flory}}(r) + w_s(r) + w_c(r) \quad (1.10)$$

$w_{\text{Flory}}(r)$ correspond à l'interaction entre les différents monomères qui est contrôlée par le paramètre de Flory χ , $w_s(r)$ décrit l'interaction des monomères avec la surface et $w_c(r)$ résulte de l'interaction de type sphère dure entre monomères, et assure l'incompressibilité.

Brosse en contact avec un fondu

Dans le cas d'une brosse de polymère en contact avec un fondu, le système est réduit à deux fonctions de distribution q_N et q_P décrivant respectivement la brosse et le fondu ainsi que deux potentiels associés w_N et w_P . Lorsqu'il n'y a pas d'interactions préférentielles avec la surface, ces potentiels sont donnés par [11, 12] :

$$\begin{aligned} \frac{w_N}{kT} &= \phi_P(z) \left(\frac{1}{N} - \frac{1}{P} \right) + \chi \phi_P^2 - \frac{w_c}{kT} \\ \frac{w_P}{kT} &= \phi_N(z) \left(\frac{1}{P} - \frac{1}{N} \right) + \chi \phi_N^2 - \frac{w_c}{kT} \end{aligned} \quad (1.11)$$

On remarque que les potentiels d'interaction sont reliés au profil de densités du fait de l'approximation en champ moyen. Pour résoudre les équations différentielles, on postule un profil initial ϕ_N^{ini} donnant lieu à un potentiel w_N^{ini} . On peut alors résoudre les équations différentielles de l'équation 1.9 afin de déterminer q_P et q_N . Afin de s'assurer que les chaînes de la brosse sont effectivement

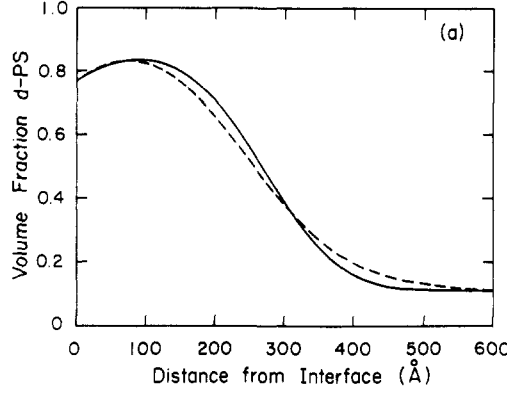


FIGURE 1.4 – Profil de densité d'une brosse de polystyrène de masse molaire 575kg/mol en contact avec un fondu de même masse. La courbe continue représente les données expérimentales et la courbe pointillée les prédictions de la SCF. Issue de [7]

greffées, on impose comme condition aux limites $q_N(z = 0, 0) = 1$. Le profil de densité associé à ces fonctions de distribution $\tilde{\phi}_N(z)$ est obtenu par :

$$\tilde{\phi}_N(z) = e^{\mu_N^{\text{ini}}/kT} \int_0^1 q_N(z, s) q_N(z, 1-s) ds \quad (1.12)$$

où $\mu_N^{\text{ini}} = \ln(\phi_N^{\text{ini}}) + \phi_N^{\text{ini}} \left(1 - \frac{N}{P}\right)$ est le potentiel chimique initial des chaînes greffées d'indice N . Si le profil de densité obtenu à la fin de cette étape coïncide avec le profil initial alors le système est résolu. Sinon, $\tilde{\phi}_N(z)$ est repris comme profil initial et l'on réitère la résolution des équations différentielles. Cet algorithme est ainsi réitéré jusqu'à convergence. Jones *et al.* ont mesuré le profil de densité de brosses de polystyrène deutéré dans un fondu de même masse protonée et ont comparé leurs profils expérimentaux avec les prédictions de la SCF. En observant leurs résultats représentés figure 1.4, on déduit que la SCF permet de décrire avec un bon accord les profils de densité expérimentaux. Ceci nous sera utile dans notre étude pour simuler un grand nombre de profils de densité à l'équilibre afin d'explorer l'influence des paramètres moléculaires du système.

Brosse en bon solvant

La résolution du profil de densité d'une brosse de polymère exposée à un bon solvant peu également se faire par méthode auto cohérente. Cependant, Milner *et al.* [13] et Zhulina [14] ont trouvé, indépendamment l'un de l'autre et à la même époque, une façon de résoudre le problème de manière analytique en considérant qu'une chaîne est définie par une trajectoire $r(n)$. La fonction de partition notée Z associée à cette chaîne prend alors la forme d'une somme de facteurs de Boltzmann correspondant à toutes les trajectoires possibles :

$$Z = \sum_{r(n)} \exp(-S_k) \quad (1.13)$$

où les S_k sont les énergies libres associées à chaque configuration. Cette énergie résulte du potentiel local $w(r(n))$ et du rappel élastique de la chaîne $(dr/dn)^2$:

$$S_k = \int \left[\frac{1}{2} \left(\frac{dr_k}{dn} \right)^2 - w(r(n)) \right] \quad (1.14)$$

Le point clé de leur approche réside dans l'hypothèse que la somme de l'équation 1.13 est dominée par la configuration minimisant S_k . Cette hypothèse est valide si le potentiel devient grand devant kT ce qui est le cas lorsque les chaînes sont très étirées. Le problème revient donc à minimiser

la fonctionnel S_k , ce qui est analogue au *principe de moindre action*. La trajectoire $r(n)$ est donc régie par les équations d'Euler-Lagrange dont le résultat est analogue la seconde loi de Newton :

$$\frac{1}{a} \frac{d^2 r}{dn^2} = -\nabla w \quad (1.15)$$

Par analogie, on peut réduire la chaîne de polymère à une pseudo-particule se déplaçant sous l'action d'un potentiel w . Cette pseudo-particule initie sa trajectoire à une distance z du substrat avec une vitesse $dr/dn(n=0) = 0$ pour finir au temps $n = N$ en $z = 0$. Cette condition dite de « temps égaux » impose que le potentiel soit quadratique : $U(z) = Bz^2 - A$. La constante B est fixée à $B = \pi^2/8N^2$ afin que le quart de la période de l'oscillateur harmonique soit égal à la longueur de la chaîne N . Pour retrouver le profil de densité associé, $w(z)$ est identifié au potentiel donné en champs moyen dans une solution semi-diluée $w(z) = -a^3\phi(z)$, soit :

$$\phi(z) = \frac{1}{a^3} (A(h) - Bz^2) \theta(h - z) \quad (1.16)$$

où $\theta(z)$ est la fonction de Heaviside. La détermination de $A(h)$ où h est l'épaisseur pour laquelle $\phi(h) = 0$ peut alors se faire par un argument de conservation de matière qui consiste à résoudre $\int_0^h \phi(z) dz = \Sigma Na$:

$$A(h) = \frac{N\Sigma a^3}{h} + \frac{Bh^2}{3} \quad (1.17)$$

La fraction volumique s'annulant en $z = h$, on montre que l'épaisseur de la brosse et son profil de densité sont donnés par :

$$\phi(z) = \frac{\pi^2}{8a^2 N^2} (h^2 - z^2) \quad (1.18)$$

$$h = \left(\frac{12}{\pi^2} \right)^{1/3} Na \Sigma^{1/3} \quad (1.19)$$

On remarque que les dépendances en N et Σ sont les mêmes que celles du modèle d'Alexander-de Gennes. Le profil parabolique résultant du modèle de Zhulina-Milner est en très bon accord avec les mesures expérimentales de C. Marzolin obtenues par réflectivité de neutrons [8]. Un raffinement de ce modèle a été développé par Milner *et al.* afin de décrire des brosses composées d'une distribution donnée de longueurs de chaînes [15] que nous ne décrivons pas ici.

1.3 Propriétés dynamiques des fondus de polymère

Les fluides polymères possèdent des propriétés viscoélastiques remarquables qui diffèrent largement des fluides de petites molécules. Ces propriétés font apparaître des comportements universels indépendants de la nature chimique du polymère considéré, mais fortement dépendants de la structure macromoléculaire des chaînes. Un exemple de l'évolution de la viscosité à faible taux de cisaillement du polybutadiène est présenté figure 1.5. La viscosité croît avec de la masse des chaînes et deux régimes apparaissent suivant la masse molaire des chaînes. Cette dépendance en masse reflète la capacité des chaînes à former ou non des enchevêtrements entre elles. La notion d'enchevêtrement est une notion subtile en physique des polymères. Elle est liée au fait que les macromolécules gaussiennes en fondu sont interpénétrées les unes les autres. Les contraintes topologiques associées au fait que les molécules ne peuvent se traverser affectent donc profondément le comportement dynamique des chaînes. Plus précisément, ces enchevêtrements contrôlent la dynamique des chaînes et donc les propriétés viscoélastiques des fondus de polymère. On verra plus loin, en décrivant le modèle de reptation, qu'on ne peut cependant pas identifier un enchevêtrement à un point de contact entre chaînes. Une autre propriété particulière aux fondus de polymère est qu'ils

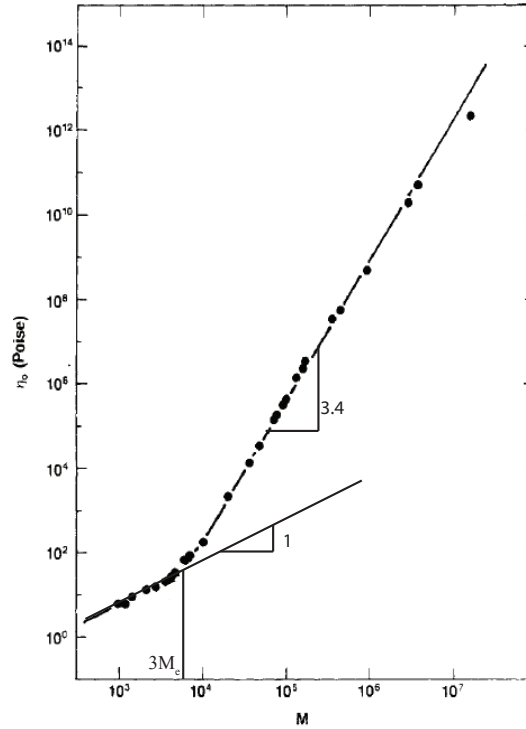


FIGURE 1.5 – Viscosité de fondus de polybutadiène de masse molaire M dans le régime de comportement newtonien. Issue de [16].

ont un comportement rhéofluidifiant. Comme observé sur la figure 1.6 présentant l'évolution de la viscosité de fondus de PDMS, la viscosité décroît avec le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ au-dessus d'un seuil $\dot{\gamma}_c$. Ce seuil est l'inverse d'un temps de relaxation caractéristique des chaînes enchevêtrées.

Le but de cette section est d'introduire les modèles moléculaires développés pas à pas au cours du XX^{ème} siècle, et qui permettent de comprendre les propriétés rhéologiques des fondus et des solutions de polymère. Un paramètre important est le nombre moyen de monomères entre enchevêtrements N_e qui ne dépend que de la nature chimique du polymère considéré. Pour un indice de polymérisation inférieur à N_e , les chaînes ne sont pas enchevêtrées et suivent une dynamique décrite par le modèle de Rouse.

1.3.1 Le cas non enchevêtré : modèle de Rouse

Rouse fut le premier à modéliser la dynamique d'une chaîne idéale non enchevêtrée en 1953 [18]. La chaîne de Rouse est composée de N billes connectées entre elles par un ressort de longueur quadratique moyenne a et les interactions entre ces billes sont uniquement décrites par les différents ressorts. Chaque bille possède un coefficient de friction noté ζ rendant compte des interactions avec le fondu qui est assimilé à un fluide de monomère. Rouse a déterminé les différents modes internes de fluctuations de cette chaîne de ressorts. Nous ne décrivons ici que le mode le plus lent. Le coefficient de friction de la chaîne de Rouse, ζ_R , est la somme des contributions de toutes les billes :

$$\zeta_R = N\zeta \quad (1.20)$$

Le coefficient de diffusion de la chaîne peut être défini à partir de la relation d'Einstein :

$$D_R = \frac{kT}{\zeta_R} = \frac{kT}{\zeta N} \quad (1.21)$$

Le temps caractéristique associé à ce coefficient de diffusion correspond au temps nécessaire à la

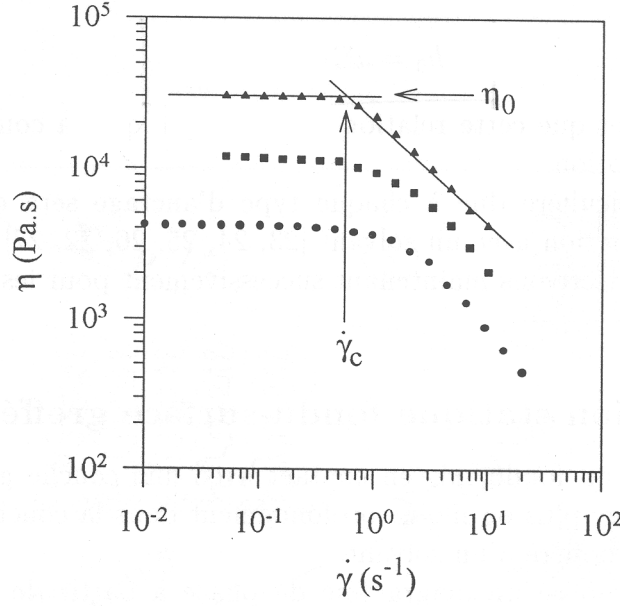


FIGURE 1.6 – Viscosité η de fondu de PDMS de différentes masses molaires en fonction du taux de cisaillement appliqué : \circ $M_n = 321$ kg/mol, \square $M_n = 483$ kg/mol, \triangle $M_n = 595$ kg/mol [17].

chaîne pour diffuser sur une distance égale à son rayon, soit pour une chaîne idéale :

$$\tau_R = \frac{R^2}{D_R} = \frac{\zeta a^2}{kT} N^2 = \tau_0 N^2 \quad (1.22)$$

où τ_0 représente le temps de diffusion d'une bille sur son diamètre. On peut estimer le module élastique G_{Rouse} d'un tel fondu de polymère en supposant que chaque chaîne possède une énergie due à l'agitation thermique ce qui donne un module :

$$G_{\text{Rouse}} = \frac{kT}{Na^3} \quad (1.23)$$

La viscosité du fondu est alors donnée par le produit de ce module élastique par le temps de relaxation du système considéré :

$$\eta_{\text{Rouse}} \approx G_{\text{Rouse}} \tau_R = \frac{\zeta}{a} N = \eta_0 N \quad (1.24)$$

où η_0 est la viscosité d'un fluide de monomère. On remarque déjà ici que le caractère macromoléculaire des chaînes influe sur les propriétés rhéologiques des fondus de polymère même lorsqu'aucun enchevêtrement n'est mis en jeu. Sur la figure 1.5, on observe que l'évolution de η en fonction de N est compatible avec celle décrite par l'équation 1.24 pour les faibles masses molaires. Au-dessus de la masse seuil, la rhéologie des fondus n'est plus décrite par le modèle de Rouse.

1.3.2 Dynamique de fondus enchevêtrés : le modèle de reptation

Lorsque les chaînes ont un indice de polymérisation supérieur à N_e le modèle de Rouse ne permet plus de décrire correctement la dynamique des chaînes (et ce sont les données rhéologiques qui donnent les valeurs de N_e pour chaque polymère). Il est alors nécessaire de prendre en compte le rôle bloquant des chaînes environnantes, ce qui constitue l'objet du modèle de reptation proposé par de Gennes[2, 19]. Ce modèle considère que le mouvement d'une chaîne est contraint le long d'un tube virtuel, le tube d'Edwards prenant en compte les contraintes topologiques créées par

toutes les chaînes environnantes. Aux échelles inférieures au diamètre de ce tube noté d_{tube} , les effets des enchevêtrements sont inopérants et la portion de chaîne suit une dynamique de Rouse. Pour les échelles supérieures à d_{tube} , le mouvement de la chaîne est contraint le long du tube. Pour un fondu de polymère, le diamètre du tube d'Edwards est décrit par une chaîne idéale comportant N_e monomères :

$$d_{\text{tube}} = a\sqrt{N_e} \quad (1.25)$$

On en déduit que la longueur du tube d'Edwards est donnée par :

$$L_{\text{tube}} = d_{\text{tube}} \frac{N}{N_e} = \frac{aN}{\sqrt{N_e}} \quad (1.26)$$

Le mouvement curviligne de la chaîne le long de son tube d'enchevêtrement est caractérisé par un coefficient de friction de Rouse ζN . Le coefficient de diffusion curviligne est alors donné par le coefficient de diffusion de Rouse :

$$D_{\text{tube}} = \frac{kT}{\zeta N} \quad (1.27)$$

Les excursions des extrémités de la chaîne hors du tube par diffusion curviligne permettent peu à peu à la chaîne de perdre la mémoire du tube initial et d'en reformer constamment un nouveau. Le temps de reptation τ_{rep} est défini comme le temps nécessaire à la chaîne pour renouveler entièrement son tube :

$$\tau_{\text{rep}} = \frac{R^2}{D_{\text{tube}}} = \frac{a^2 \zeta}{kT} N_e^2 \left(\frac{N}{N_e} \right)^3 = \tau_e \left(\frac{N}{N_e} \right)^3 \quad (1.28)$$

où $\tau_e = \tau_0 N_e^2$ est le temps de Rouse d'une portion de chaîne comportant N_e monomères. Du fait de ce processus de reptation, le centre de masse de la chaîne diffuse bien plus lentement que les extrémités de chaînes. Le mouvement curviligne de longueur L_{tube} se traduit par une diffusion du centre de masse dans l'espace sur une distance comparable au rayon de la chaîne $R < L_{\text{tube}}$. Le coefficient de diffusion du centre de masse aussi appelé coefficient d'auto diffusion D_{self} est alors défini par :

$$D_{\text{self}} \approx \frac{R^2}{\tau_{\text{rep}}} \approx \frac{kT}{\zeta} \frac{N_e}{N^2} = D_0 \frac{N_e}{N^2} \quad (1.29)$$

On peut ici estimer la viscosité d'un fondu de polymère enchevêtré de la même manière que nous l'avons fait précédemment dans le cadre du modèle de Rouse. L'estimation du module élastique du fondu nécessite ici de prêter attention à l'influence des enchevêtrements, car la diffusion des chaînes n'est libre que pour les portions de chaînes comprises dans un blob d'enchevêtrement. On en déduit que G est donnée par :

$$G = \frac{kT}{a^3 N_e} \quad (1.30)$$

La viscosité d'un fondu de polymère enchevêtré est alors donnée par :

$$\eta = G\tau_{\text{rep}} = \eta_0 \frac{N^3}{N_e^2} \quad (1.31)$$

La présence d'enchevêtrements est donc responsable de la dépendance en N^3 de la viscosité du fondu de polymère. Sur la figure 1.5, on remarque que la dépendance en N mesurée en fait légèrement supérieure à N^3 (équation 1.31) et que le changement de pente s'opère non pas à $N = N_e$, tel que déduit des mesures indépendantes du module élastique, mais plutôt à $N \simeq 3N_e$. Ces écarts ont été attribués au fait que le modèle de reptation considère des obstacles fixes, ce qui n'est pas le cas en réalité, sauf pour les fondus de très grandes masses ($N > N_e^2$) [20].

Les différents temps caractéristiques propres aux chaînes qui sont le temps de Rouse d'un blob d'enchevêtrement τ_e , le temps de Rouse de la chaîne entière τ_R et le temps de reptation τ_{rep} sont à l'origine des propriétés viscoélastiques variées des fondus. Par exemple sur la figure 1.6, le taux de

cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$ pour lequel on observe la rhéofluidification des fondus correspond à $1/\tau_{\text{rep}}$. Lors du cisaillement, il se crée un équilibre entre le processus de désenchevêtrement induit par l'écoulement et la régénération des enchevêtrements sur un temps caractéristique τ_{rep} . Au-dessus du seuil $\dot{\gamma}_c$, le taux de cisaillement est trop important pour laisser le temps aux chaînes de se réenchevêtrer et la viscosité chute. L'approche de reptation a permis à Doi et Edwards de poser les bases de modélisation de toute la réponse dynamique linéaire des polymères fondus, en bon accord avec les données expérimentales.

1.4 Dynamique de solutions de polymère

Il a été montré dans la section 1.1.3 que les chaînes de polymère en solution peuvent s'interpénétrer et donc éventuellement s'enchevêtrer pour une fraction volumique $\phi > \phi^*$. Comme dans le cas des fondus, la présence d'enchevêtrement va modifier fortement la dynamique des chaînes en solution.

1.4.1 Dynamique de chaîne en solution diluée : le modèle de Zimm

Les chaînes n'étant pas interpénétrées dans le régime dilué, elles se comportent de manière indépendante. On ne peut décrire ici la dynamique de ces chaînes grâce au modèle de Rouse, car les interactions hydrodynamiques ne sont pas écrantées dans ce régime. En effet, le mouvement de la pelote statistique de rayon R_F a pour effet d'entraîner une partie du solvant contenu à l'intérieur. La prise en compte des interactions hydrodynamiques a été développée par Zimm [21]. La longueur d'écran des interactions hydrodynamiques est comparable à la taille des chaînes, et permet de définir le rayon hydrodynamique R_H . Le modèle de Zimm décrit les modes fluctuations internes à une chaîne lorsque les interactions hydrodynamiques ne sont pas écrantées. Nous nous intéresserons seulement au mode le plus lent. Sous ces hypothèses, le coefficient de friction ζ_Z de la chaîne de taille R_h se déplaçant dans le solvant est donné par la loi de Stokes :

$$\zeta_Z \approx \eta_s R_h \quad (1.32)$$

où η_s est la viscosité du solvant. Le rayon hydrodynamique est légèrement différent du rayon de Flory, mais il dépend de la même manière de N . Afin de simplifier le problème, nous considérerons par la suite ces deux rayons comme égaux. Le coefficient de diffusion de Zimm s'obtient en utilisant la relation d'Einstein :

$$D_Z \approx \frac{kT}{\zeta_Z} = \frac{kT}{\eta_s a N^{3/5}} \quad (1.33)$$

Le temps caractéristique de diffusion sur la taille de la chaîne dans le modèle de Zimm est donc donné par :

$$\tau_Z = \frac{\eta_s}{kT} R_F^3 = \frac{\eta_s a^3}{kT} N^{9/5} \quad (1.34)$$

1.4.2 Solutions de polymère enchevêtrés

Lorsque la fraction volumique devient supérieure à la fraction volumique de recouvrement ϕ^* , les chaînes s'interpénètrent. D'un point de vue statique, une chaîne de polymère en solution semi-diluée est assimilée à une chaîne idéale de blobs de taille ξ qui est interpénétrée avec d'autres chaînes de blobs. Cette interpénétration va agir sur les interactions hydrodynamiques en les écrantant. De Gennes [2] a montré que la longueur d'écran hydrodynamique est proportionnelle à la longueur d'écran statique des interactions de volume exclu ξ . À partir de là, on peut développer



FIGURE 1.7 – Schéma d'un polymère en étoile.

des arguments de reptation pour décrire le mouvement d'une chaîne parmi les autres dans un semi-dilué. Ces arguments décrivent très bien les chaînes ayant au moins une dizaine de blobs [22]. Pour des chaînes plus courtes, cette description ne tient plus. On peut attribuer cela, comme dans le cas d'un fondu de chaînes moyennement courtes, à différents effets fins qui ne sont pas pris en compte dans l'approche reptation qui est intrinsèquement une approche à une chaîne moyenne dans un milieu environnant figé : renouvellement du tube (mouvement des chaînes environnantes) et fluctuations de la chaîne dans son tube. Nous faisons ici l'hypothèse que la longueur des interactions hydrodynamiques est identique à la longueur d'écran des interactions de volume exclu. On considère donc que le mouvement d'une chaîne est contraint dans un tube de diamètre ξ et de longueur $L_{\text{tube}} = \xi N/g$. En utilisant les mêmes arguments que pour le fondu, le temps de reptation est donné par le produit du temps caractéristique de diffusion d'un blob de solution et du nombre d'enchevêtrements au cube :

$$\tau_{\text{rep}}(\phi) = \tau_{\text{blob}} \left(\frac{N}{g} \right)^3 \quad (1.35)$$

où τ_{blob} est le temps caractéristique de diffusion d'un blob qui correspond au temps de Zimm $\tau_{\text{bolb}} = \tau_Z(g) = \xi^3 \eta_s / kT$. On montre alors que la dynamique de polymère en solution semi-diluée est régie par un processus de reptation dont le coefficient d'auto diffusion et le temps de reptation dépendent de la fraction volumique ϕ :

$$\begin{aligned} \tau_{\text{rep}}(\phi) &= \frac{\eta_s a^3}{kT} N^3 \phi^{3/2} \\ D_{\text{self}}(\phi) &= \frac{kt}{a\eta_s} N^{-2} \phi^{-7/4} \end{aligned} \quad (1.36)$$

La dépendance en N de $\tau_{\text{rep}}(\phi)$ et de $D_{\text{self}}(\phi)$ sont identiques à celle du fondu qui est caractéristique du processus de reptation des chaînes. Cette transition entre dynamique de Zimm vers un processus de reptation lorsque la concentration en chaînes augmente a été vérifiée expérimentalement par Hervet *et al.* [23] grâce à des mesures de $D_{\text{self}}(\phi)$ par diffusion Rayleigh forcée, puis confirmée par plusieurs approches indépendantes.

1.5 Dynamique de chaînes de polymère en étoile et de chaînes greffées

Les mécanismes moléculaires proposés par de Gennes et Rouse permettent de bien rendre compte des propriétés rhéologiques des fondus de polymère composés de chaînes linéaires. Nous nous intéressons maintenant au cas des polymères en étoile, schématiquement représentés figure

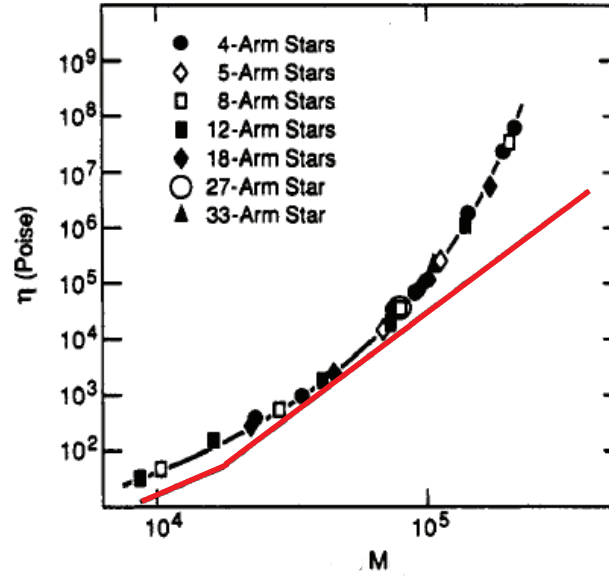


FIGURE 1.8 – Évolution de la viscosité d'un fondu de polyisoprène en étoile en fonction de la masse M d'un bras (en g/mol). La ligne continue rouge correspond aux prédictions pour un fondu de polymère linéaire de même masse.[25]

1.7, qui sont constitués de f bras d'indice de polymérisation N liés de manière covalente en un même point qui correspond au centre de l'étoile. La synthèse de polymère possédant une telle architecture a été initiée en 1948 par Schaeffgen et Flory [24]. Il s'en est suivi un grand nombre d'études rhéologiques dont nous présentons un exemple figure 1.8 [25]. On observe qu'à N donné, la viscosité d'un fondu en étoile est systématiquement plus grande que celle d'un fondu linéaire. De plus, on observe que les modèles moléculaires permettant de décrire la rhéologie des chaînes linéaires ne sont pas en accord avec les données obtenues sur les polymères en étoile. de Gennes a proposé un mécanisme moléculaire permettant de comprendre cette différence [26]. Les bras d'une chaîne en étoile ne peuvent pas se mouvoir par un processus de reptation du fait de leur point d'ancrage central. Leur mécanisme de relaxation consiste rétracter chacun de leurs bras indépendamment le long du tube d'enchevêtrement initial et à se redéployer dans un nouveau tube après avoir amené l'extrémité du bras à repasser par le centre de l'étoile. de Gennes a évalué le temps de rétraction d'un bras τ_{bras} pour une chaîne en étoile dans un réseau d'obstacles fixes grâce à une approche statistique prenant en compte toutes les configurations accessibles :

$$\tau_{\text{bras}} = \tau_1 e^{\kappa N} \quad (1.37)$$

où κ est une constante dépendant du modèle de réseau utilisé et τ_1 un temps caractéristique de relaxation pouvant dépendre de N mais pas de manière exponentielle. Pour une chaîne libre dans un fondu, le temps de reptation est proportionnel à N^3 . On observe ici que la dépendance en N de τ_{bras} est bien plus significative, car la pénalité entropique de la configuration rétractée est forte. Un grand nombre d'études théoriques et expérimentales ont été menées afin de modéliser de plus en détail la rhéologie des fondus de polymère en étoile, c'est-à-dire, afin de déterminer les valeurs de τ_1 et de κ [27, 28, 29, 30, 31, 32, 33]. Nous nous intéressons ici plus particulièrement aux travaux de Mc Leish et Milner qui ont développé un modèle sans paramètre ajustable permettant de bien rendre compte des données rhéologiques des polymères en étoile [34]. Ce modèle assimile l'extrémité libre du bras à une particule pouvant se mouvoir le long du tube d'enchevêtrement. Le

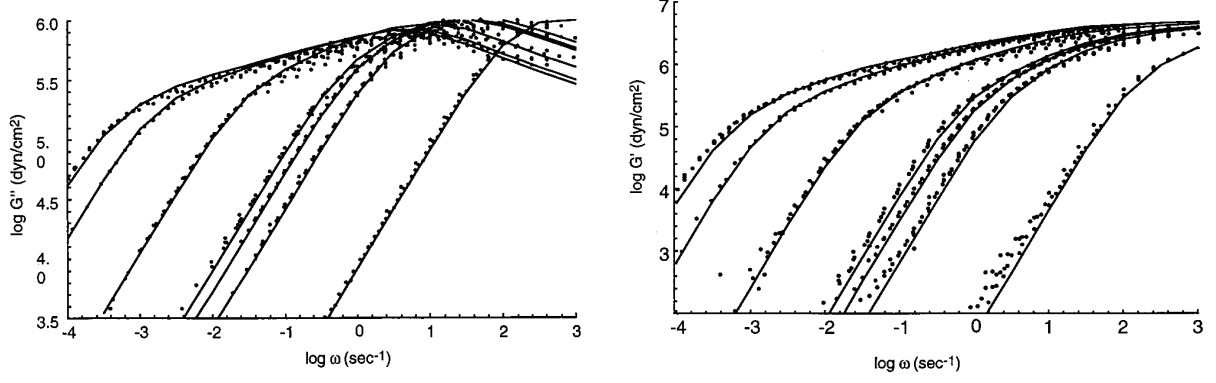


FIGURE 1.9 – Module de perte $G''(\omega)$ et de stockage $G'(\omega)$ d'un fondu de polyisoprène en étoile à 4 bras de différent poids moléculaire issues de [25]. De gauche à droite, le poids moléculaire du bras M_{bras} est : 11.4, 17, 36.7, 44, 47.5, 95 et 105 kg/mol. Les lignes pleines correspondent aux prédictions du modèle de Milner et McLeisch[35].

temps de rétraction d'un bras résultant de ce modèle est donné par :

$$\tau_{\text{bras}} = \frac{a^2 N_e}{D_{\text{eff}}} \left(\frac{N}{N_e} \right)^{1/2 + \alpha/(\alpha+1)} \exp \left(\frac{15}{4(\alpha+1)(\alpha+2)} \frac{N}{N_e} \right) \quad (1.38)$$

où N_e est le nombre de monomères entre deux enchevêtrements et D_{eff} est le coefficient de diffusion efficace de l'extrémité libre de la chaîne. Le paramètre $\alpha = 4/3$ est le coefficient dit de *dilution dynamique*[32] qui prend en compte le fait que les enchevêtrements le long du bras n'ont pas tous la même contribution. En effet, les enchevêtrements proches du point d'ancrage relaxent beaucoup plus lentement que ceux proches de l'extrémité libre et n'influencent pas la dynamique sur l'échelle de temps de rétraction du bras. Le bras voit donc un réseau d'enchevêtrements *dilués* qui peut être assimilé à une solution semi-diluée en condition Θ ($\chi = 1/2$). Dans le cas d'un fondu de polymère en étoile, D_{eff} correspond au double du coefficient de diffusion de Rouse, D_R , car la vitesse curviligne moyenne d'un bras se rétractant uniformément est la moitié de la vitesse de l'extrémité de chaîne.

$$D_{\text{eff}} = 2D_R = 2 \frac{k_b T}{\zeta N} \quad (1.39)$$

où ζ est le coefficient de friction entre deux monomères. La grande force de ce modèle réside dans le fait qu'il ne possède aucun paramètre ajustable. Il permet de rendre compte avec un très bon accord les données de rhéologie de fondus de polymère en étoile représentées figure 1.9. On peut comparer cette dynamique d'étoiles à celle de chaînes greffées en surface en faisant l'analogie entre le centre de l'étoile et le point d'ancrage d'une chaîne greffée sur la surface. Un tel ancrage ne permet pas aux chaînes greffées de se mouvoir par reptation. Comme pour les polymères en étoiles, il est plausible de supposer que les chaînes greffées relaxent par un mécanisme de rétraction de bras, mais cela n'a jamais été vérifié expérimentalement de façon détaillée.

1.6 Interactions dynamiques entre chaînes libres et chaînes greffées.

La présentation des propriétés dynamiques des chaînes de polymère libres (en solution ou en fondu) et des chaînes ancrées en surface dans les sections précédentes montre clairement que ces deux types de chaînes se comportent de manières très différentes. Il est alors naturel de s'interroger sur la façon dont ces dynamiques vont se coupler lorsque ces chaînes sont mises en contact,

voire enchevêtrées. Le degré d'interdigitation entre la brosse et le fondu va piloter le nombre d'enchevêtrements entre les chaînes greffées et le fondu. Le nombre et la cinétique de formation (ou de relaxation) de ces enchevêtrements vont quant à eux piloter l'aptitude de cette interface à transmettre des contraintes. Dans cette section nous présenterons deux exemples pour lesquels ce couplage dynamique intervient. Nous examinerons en quoi la cicatrisation d'une interface entre des chaînes greffées et un fondu ou un réseau réticulé diffère de la situation où deux fondus sont mis en contact. Nous verrons également comment l'écoulement d'un fondu sur une surface greffée peut induire un découplage entre ces deux types de chaînes, et comment cela se reflète sur les propriétés de friction de telles d'interfaces.

1.6.1 Cicatrisation d'interfaces

Interface fondu/fondu

Lorsque deux fondus de polymères amorphes et chimiquement identiques sont mis en contact à une température inférieure à la température de transition vitreuse, l'interface reste nette du fait de la non-mobilité à grande distance des chaînes ce polymère. Si le contact entre les fondus est parfait (pas d'effet de rugosité), la séparation de ces deux surfaces ne nécessite alors que de fournir un faible travail par unité de surface $W = 2\gamma$ avec γ la tension de surface du polymère considéré ($\gamma(\text{PS}) = 40.7 \text{ mJ/m}^2$ à 293 K). Lorsque le système est chauffé au-dessus de sa température de transition vitreuse, les chaînes acquièrent une mobilité non nulle et peuvent migrer d'un côté de l'interface à l'autre. La densité surfacique de chaînes traversant l'interface Σ croît jusqu'à atteindre sa valeur maximale correspondant à la densité surfacique de chaînes dans le volume $\Sigma_{\text{bulk}} = 1/\sqrt{N}$. Une trempe du système lors de ce processus de migration permet de figer les chaînes dans leur configuration et de fixer le nombre de chaînes « connectrices », c'est à dire ayant des portions de chaîne de part et d'autre de l'interface. Ces dernières vont agir alors comme un velcro permettant d'augmenter l'adhésion de manière significative. Ce processus permet de souder deux matériaux polymères compatibles par simple chauffage. La cinétique de migration ainsi que la résistance mécanique d'une telle interface ont été étudiées expérimentalement et théoriquement en raison de l'importance pratique évidente de ce procédé de soudure. Nous présentons ici quelques résultats majeurs de l'étude de ce processus de migration chaînes de polymère entre deux fondus. Karim *et al.* [36] ont étudié grâce à la réflectivité de neutrons la cinétique de cicatrisation d'une interface initiale composée d'un film de polystyrène deutéré (PS-d) mis en contact avec un film de polystyrène protoné (PS-h). Ils ont déterminé l'évolution du profil de densité des chaînes deutérées en fonction du temps de recuit au-dessus de T_g . Dans cette étude, le profil de densité est supposé être défini par une fonction erreur centrée sur l'interface dont l'extension est notée $\Delta(t)$.

$$\phi(z, t) = \frac{1 - \text{erf}(z/\Delta(t))}{2} \quad (1.40)$$

L'élargissement de l'interface en fonction du temps de recuit à 120°C noté $a_T t$ est représenté figure 1.10. L'évolution peut se décomposer en 4 régimes distincts. Pour les temps de recuit inférieurs au temps de Rouse d'un enchevêtrement τ_e , les segments de chaînes de longueurs inférieures à N_e relaxent avec une dynamique de Rouse. Lorsque l'échelle de temps est inférieure au temps de Rouse de la chaîne entière $\tau_R = \tau_0 N^2$, cette dernière suit également une relaxation de Rouse parallèle à son tube d'enchevêtrement. Le confinement dû au tube d'enchevêtrement se fait alors ensuite sentir jusqu'à ce que le temps de recuit atteigne le temps de reptation de la chaîne considérée. Au-dessus de ce temps, la diffusion des chaînes est décrite par la reptation qui continuera jusqu'à ce que la concentration en chaînes deutérées soit homogène dans tout l'échantillon. Pour $t > \tau_e$, l'évolution de la largeur de l'interface semble être en bon accord avec les prédictions du modèle de Gennes [37] décrivant la dépendance temporelle de l'élargissement de l'interface dans les trois

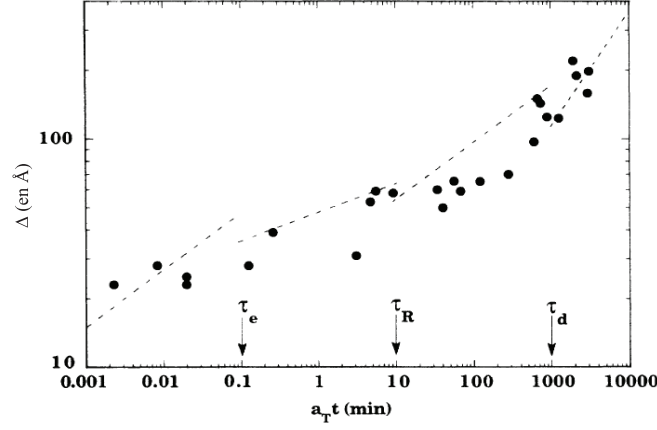


FIGURE 1.10 – évolution de l'étendue de l'interface en fonction du temps de recuit réduit à 120°C $a_T t$. τ_e , τ_R et τ_d indiquent respectivement le temps de relaxation de Rouse d'un enchevêtrement, le temps de Rouse de la chaîne et le temps de reptation. issue de [36]

régimes de diffusions par :

$$\begin{aligned}
 \Delta(t) &\propto t^{1/8} && \text{pour } \tau_e < t < \tau_R \\
 \Delta(t) &\propto N^{-1/4} t^{1/4} && \text{pour } \tau_R < t < \tau_{\text{rep}} \\
 \Delta(t) &\propto N^{-1} t^{1/2} && \text{pour } \tau_{\text{rep}} < t
 \end{aligned} \tag{1.41}$$

Interface brosses/élastomère

La situation dans laquelle l'interface est composée d'une brosse de polymère en contact avec un fondu ou un réseau réticulé de polymère diffère largement du cas présenté ci-dessus. D'une part, l'élargissement de l'interface est limité à l'extension des chaînes greffées à l'équilibre et d'autre part la dynamique de relaxation des chaînes greffées est beaucoup plus lente que celle de chaînes libres comme discuté ci-dessus. Cet ancrage des chaînes de surface va donc modifier considérablement le processus de cicatrisation de l'interface. O'Connor et McLeish [38] ont étudié théoriquement la cinétique de pénétration de chaînes greffées d'indice de polymérisation N dans un polymère réticulé, pour de faibles densités de greffage, telle que les chaînes greffées soient indépendantes les unes des autres. Les conclusions de leur étude montrent que cette cinétique peut être divisée en deux régimes.

Le premier régime correspond à une pénétration rapide de l'extrémité libre de la chaîne greffée dans le réseau créant un état métastable appelé « strawberry runner ». Une fois piégée dans le réseau, l'extrémité libre peut soit continuer son processus de diffusion dans le réseau, soit revenir à son point d'ancrage par le même mécanisme de rétraction qu'un bras de polymère en étoile. Au fur et à mesure des entrées et sorties de la chaîne dans le réseau, cette dernière atteint sa configuration à l'équilibre¹. Cette pénétration en deux étapes a été obtenue numériquement par Deutsch et Yoon [40] à l'aide de simulations numériques basées sur une méthode Monte Carlo. Suite à ces deux études théoriques, Geoghegan *et al.* [41] ont utilisé la réflectivité des neutrons afin de suivre expérimentalement la cinétique de cicatrisation d'une interface entre une brosse de polystyrène deutéré et un réseau de polystyrène protoné. Leurs mesures de l'évolution du profil de densité en fonction du temps de recuit du système au-dessus de sa température de transition vitreuse ont

1. Dans cette étude, la pénétration des chaînes est totale. De même que pour les fondu, il existe des jeux de paramètres moléculaires pour lesquelles il n'y a pas interdigitation [39].

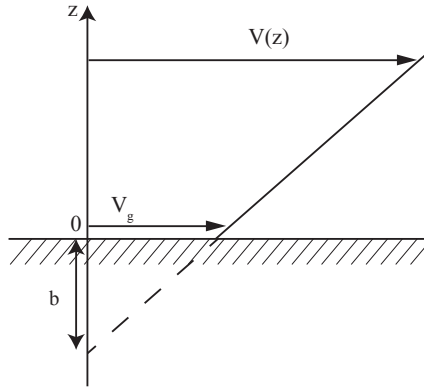


FIGURE 1.11 – Profil de vitesse $V(z)$, vitesse de glissement $V(z = 0) = V_g$ et longueur de glissement b .

permis de montrer que cette cinétique est ralentie par une augmentation de la densité de greffage ou par une diminution de l'indice de polymérisation entre points de réticulation comme prédit par le modèle de O'Connor et McLeish. La forme et l'extension des profils de densité à l'équilibre de chaînes greffées dans un réseau réticulé apparaissent différents des profils de brosses exposées à un fondu présentés dans la section 1.2.2. Cette différence a été justifiée par Thomas Vilmin *et al.* [42] en prenant en compte la pénalité d'énergie élastique due à la déformation du réseau associée à la pénétration des chaînes greffées.

Interface brosse/fondu

Lorsqu'une brosse est mise en contact avec un fondu, une telle pénalité élastique ne joue pas, ce qui devrait avoir pour conséquence de changer la cinétique d'interdigitation. De plus, à l'inverse du réseau réticulé, les enchevêtrements entre les chaînes greffées et les chaînes du fondu ne sont pas permanents. Ceci peut donc conduire à des processus de relaxation et d'enchevêtrement qui rendent la cinétique de pénétration plus rapide. Clark *et al.* ont étudié expérimentalement la cinétique de pénétration d'un fondu dans une brosse de polymère. La cicatrization du profil de densité a été observée comme dans le cas du réseau, mais la dépendance exacte de cette dynamique en fonction des paramètres moléculaires qui sont la densité de greffage Σ et l'indice de polymérisation des chaînes ancrées N et du fondu P n'a pas été établie.

La réflectivité de neutron offre donc la possibilité de suivre la dynamique de cicatrization à l'échelle moléculaire en deutérant soit les chaînes greffées, soit les chaînes libres du fondu. Ce sera notre technique de choix pour étudier en détail la dynamique de cicatrization brosse/fondu et en établir les dépendances vis-à-vis des différents paramètres moléculaires.

1.6.2 Écoulement de polymère sur une surface

Un deuxième exemple de couplage entre les chaînes libres et une surface greffée consiste à faire couler un fondu de polymère sur une brosse. Cette situation se retrouve fréquemment dans la nature, car beaucoup de surfaces adsorbent les polymères. Cette adsorption mène la création d'une pseudo-brosse qui peut être assimilée à une surface greffée ayant un fort indice de polymolécularité.

Surface idéale : Le modèle de de Gennes

Sur une surface dite idéale, c'est à dire n'ayant pas d'affinité avec le polymère considéré, de Gennes a fait la conjecture que l'écoulement d'un fluide polymère enchevêtré d'indice de polymérisation $P > N_e$ montre un fort glissement à la paroi [43]. Cette effet de glissement à la paroi est aussi présent dans certaines conditions pour les fluides simples, mais il est bien moins important [44][45]. De Gennes a proposé un calcul permettant d'estimer la longueur de glissement b qui est définie comme la longueur sous la surface solide où le profil de vitesse s'extrapole à zéro (figure 1.11) :

$$b = \frac{V_g}{\left. \frac{dV}{dz} \right|_{z=0}} \quad (1.42)$$

où z est la distance par rapport à la surface définie par $z = 0$. Cette longueur de glissement est d'autant plus grande que la vitesse de glissement est importante. On peut évaluer la contrainte de cisaillement $\sigma^{(I)}$ exercée à la paroi par le frottement des monomères sur la surface :

$$\sigma^{(I)} = kV_g = \frac{\eta_1}{a} V_g \quad (1.43)$$

Le frottement des monomères sur la surface est identique pour un polymère ou pour le fluide de monomères. C'est pourquoi η_1 est la viscosité d'un fluide de monomère. Cette contrainte est également reliée au taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ par les lois de l'hydrodynamique :

$$\sigma = \eta_P \dot{\gamma} = \eta_P \frac{V_g}{b} \quad (1.44)$$

où η_P est la viscosité du fondu donnée par l'équation 1.31. La longueur de glissement à la paroi s'obtient par égalisation des deux équations précédentes :

$$b = b_\infty = \frac{\eta}{k} = a \frac{\eta_P}{\eta_1} = a \frac{P^3}{N_e^2} \quad (1.45)$$

Cette longueur de glissement b_∞ peut atteindre des valeurs très grandes (5 mm) par rapport à la taille d'une chaîne parce que la viscosité des polymères est beaucoup plus grande que celle d'un fluide de monomères. En présence de glissement, le taux de cisaillement, et donc la contrainte tangentielle exercée sur la surface, sont diminués. Des mesures de démouillage de polymères par K. Jacobs *et al.* semblent confirmer cette conjecture [46] qui n'a cependant pas été vérifiée totalement. Cependant, on tente de se rapprocher de ce cas de figure en développant des mélanges avec des additifs (petits polymères fluorés) qui ont pour effet de rendre la surface répulsive pour le polymère et donc de faciliter le glissement lors des procédés d'extrusion des polymères.

Surface greffée : Le modèle de Brochard *et al.*

Observations expérimentales

La présence de potentiels d'enchevêtrement entre une surface greffée et un fondu de polymère a pour conséquence de modifier profondément les conditions de glissement à la paroi par rapport au cas d'une surface idéale. Migler *et al.* [47] ont mis au point une technique expérimentale permettant de mesurer directement la vitesse de glissement à la paroi du fondu de polydiméthylsiloxane (PDMS) contenant quelques chaînes fluorescentes sur une surface où quelques chaînes de PDMS sont absorbées. Nous nous limiterons ici la description des résultats expérimentaux de Emmanuel Durliat *et al.* sur le glissement d'un fondu de polymère sur une surface greffée [17]. Dans cette expérience, le fondu est intercalé entre une paroi immobile sur laquelle V_g est mesuré et une paroi mobile se déplaçant à une vitesse V_t (écoulement de Couette plan). La technique consiste à photoblanchir un motif dans le fondu au voisinage de la paroi par interférence entre deux ondes évanescentes. Le

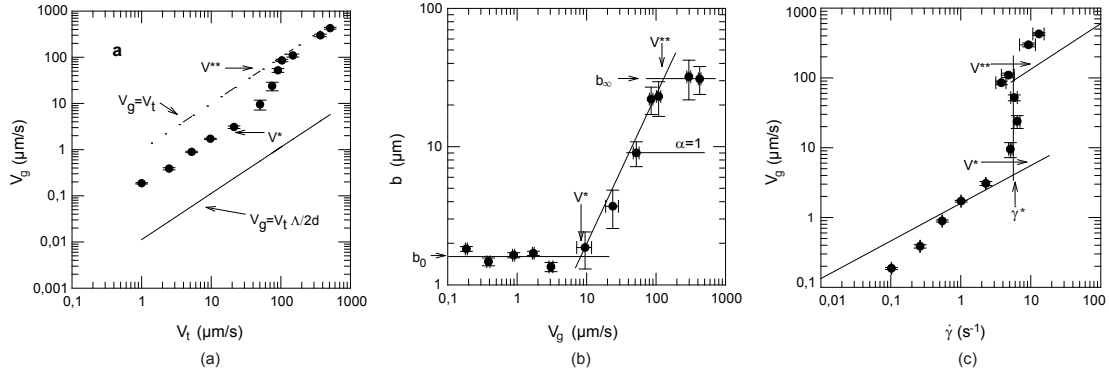


FIGURE 1.12 – Résultats obtenus pour une interface fondu de PDMS sur brosse de PDMS de masses molaires respectives $M_{\text{fondu}} = 970 \text{ kg.mol}^{-1}$ et $M_{\text{brosse}} = 96 \text{ kg.mol}^{-1}$ et de densité de greffage pour la brosse $\Sigma = 0,0055$. (a) Vitesse de glissement à la paroi V_g en fonction de la vitesse appliquée au fluide V_t (cisaillement simple). Le trait plein représente la vitesse de glissement en prenant la condition de non-glissement à la paroi. (b) Longueur d'extrapolation b en fonction de la vitesse de glissement. (c) Vitesse de glissement à la paroi V_g en fonction du taux de cisaillement près de la paroi $\dot{\gamma}$. [48]

déplacement du motif « imprimé » est ensuite suivi lors du cisaillement du fondu. La vitesse mesurée correspond à la moyenne des vitesses du fondu sur une épaisseur typique $\Lambda \approx 70 \text{ nm}$. Ainsi, pour une vitesse de glissement nulle à la paroi, la vitesse de glissement mesurée serait $V_g = V_t \Lambda / 2d$ où d est l'épaisseur du fondu cisailé. Les principaux résultats de cette étude sont représentés figure 1.12. Le graphe (a) reporte la vitesse de glissement à la paroi, V_g , en fonction de la vitesse d'entraînement V_t , le graphe (b) trace la longueur de glissement b en fonction de la vitesse de glissement et enfin le graphe (c) représente les mêmes données en termes de vitesses de glissement en fonction du taux de cisaillement subi par le polymère. Concernant la vitesse de glissement à la paroi, les résultats expérimentaux montrent que la vitesse de glissement n'est jamais nulle et qu'elle subit une transition pour des vitesses d'entraînement comprises entre 60 et 100 $\mu\text{m.s}^{-1}$. Après cette transition, la vitesse de glissement est de nouveau une fonction linéaire de V_t mais l'écoulement est désormais très proche d'un écoulement bouchon (ligne en pointillés dans (a)). Cette transition de glissement est plus visible en observant l'évolution de la longueur de glissement b en fonction de la vitesse de glissement à la paroi (b). On distingue toujours trois régimes de friction délimités par deux vitesses de glissement caractéristiques que nous noterons V^* et V^{**} :

- Pour $V_g < V^*$, la longueur de glissement est constant et vaut b_0 (ici $b_0 = 2 \mu\text{m}$).
- Pour $V^* < V_g < V^{**}$, b dépend linéairement de la vitesse de glissement. La friction est ici non linéaire : c'est le régime dit marginal. Dans ce régime de friction, le taux de cisaillement est constant et vaut γ^* . Par conséquent, la contrainte dans le régime marginal est indépendante de la vitesse d'entraînement.
- Pour $V^{**} < V_g$, b redevient constant et vaut $b_\infty = 30 \mu\text{m}$. Cette longueur de glissement est ici environ un ordre de grandeur supérieur à b_0 . Comme b est inversement proportionnel au coefficient de friction, cela traduit une diminution d'un ordre de grandeur du coefficient de friction fondu/surface.

Modélisation

Ce comportement a été initialement modélisé par Brochard et de Gennes [49] pour des chaînes greffées indépendantes puis la modélisation a été raffinée par la suite [50, 51, 52]. Ce modèle

considère une surface solide sur laquelle quelques chaînes d'indice de polymérisation N sont greffées avec une densité de greffage Σ et mises en contact avec un fondu chimiquement identique d'indice de polymérisation $P > N$. On suppose également que les chaînes libres et greffées sont suffisamment longues pour pouvoir être enchevêtrées ($P > N_e$ et $N > N_e$) et que la pénétration du fondu dans la brosse est totale ($\Sigma < N^{-1/2}$). Le fondu étant enchevêtré avec les chaînes de surface, son écoulement n'est possible que par coulissement autour des chaînes greffées (hypothèse des chaînes intraversables). Ce processus entraîne une force de friction sur la chaîne greffée à cause des frottements entre monomère. La puissance dissipée sous forme de chaleur par le coulissement d'une chaîne libre $\mathcal{P}_{\text{visc}}$ est donnée par [49] :

$$\mathcal{P}_{\text{visc}} = \zeta_R V_{\text{tube}}^2 = a\eta_P V_{\text{tube}}^2 \quad (1.46)$$

où η_P est la viscosité du fondu (équation 1.31) et V_{tube} est la vitesse curviligne de la chaîne couissante, qui est reliée à la vitesse de glissement à la paroi : $V_{\text{tube}} = (P/N_e)V_g$. Ceci est dû au fait que chaque chaîne a P/N_e contraintes, la vitesse curviligne de la chaîne est amplifiée par un facteur N/N_e (principe du palan). Cette puissance dissipée n'est autre que le travail fourni par les chaînes s'écoulant à la vitesse V_g subissant une force f_V :

$$f_V \cdot V_g = a\eta_P V_g^2 \quad (1.47)$$

Dans ce modèle on suppose que la brosse subit une force de friction f_V pour chaque enchevêtrement formé avec le fondu. La force totale qui s'exerce alors sur une chaîne greffée \mathcal{F}_v est alors la somme de chacune de ces contributions.

$$\mathcal{F}_v = X f_V \quad (1.48)$$

où X est le nombre d'enchevêtrements entre la chaîne greffée et le fondu. Cyprien Gay a montré que la bonne façon de calculer ce nombre X est d'utiliser un modèle *d'enchevêtrements binaires*. Cette méthode suppose qu'il y a autant d'enchevêtrements binaires qu'il y a d'enchevêtrements disponibles le long du tube d'Edwards de la chaîne greffée. Dans la limite des faibles densités de greffages (interpénétration totale) X vaut donc $X = N/N_e$ dans la limite $N < N_e^2$. La contrainte visqueuse tangentielle σ exercée par l'écoulement sur l'interface est reliée à la force de friction exercée sur chaque chaîne greffée via la densité de greffage :

$$\sigma = \frac{\Sigma}{a^2} \mathcal{F}_v = \Sigma \frac{N}{N_e} \frac{\eta_P}{a} V_g \quad (1.49)$$

Cette expression est valable tant que la contrainte $\sigma^{(I)}$ (équation 1.43) de friction du fondu sur la surface idéale reste négligeable : $\sigma^{(I)} \ll \frac{\Sigma}{a^2} \mathcal{F}_v$, ce que nous supposons ici. Sous l'effet de la friction exercée par l'écoulement des chaînes libres, les chaînes greffées vont se déformer. De Gennes et Brochard supposent qu'elles s'allongent de façon uniforme en un cylindre de diamètre D . Cette elongation entraîne alors la génération d'une contrainte de rappel élastique σ_e par chaque chaîne greffée :

$$\sigma_e = \frac{\Sigma}{a^2} \frac{kT}{D} \quad (1.50)$$

Durant l'écoulement, la contrainte élastique s'équilibre avec la contrainte de friction qui dépend de la vitesse de glissement à la paroi. La configuration des chaînes greffées va donc dépendre de la vitesse de glissement à la paroi et inversement. Cet équilibre donne lieu à 4 régimes d'interaction dynamique fondu/brosse pour lesquels la configuration des chaînes greffées est représentée figure 1.13 :

- Aux très faibles vitesses d'écoulement, les chaînes greffées peuvent à chaque instant relaxer leur elongation et gardent leur configuration gaussienne ((a) figure 1.13). Ce régime perdure

jusqu'à ce que la contrainte visqueuse soit suffisamment grande pour déformer les chaînes. La vitesse de transition V_0 s'obtient par :

$$\sigma(V_g = V_0) = \sigma_e(D = R_0) \Rightarrow V_0 = \frac{kTN_e}{\eta_P a^2 N^{3/2}} \quad (1.51)$$

- Au-dessus de V_0 , l'étirement moyen de chaque chaîne commence avec pour conséquence la réduction du diamètre D ((b) figure 1.13) jusqu'à une valeur critique D^* qui correspond au diamètre du tube d'Edwards ($D^* = a\sqrt{N_e}$). La vitesse critique à ce seuil V^* est alors définie par :

$$\sigma(V_g = V^*) = \sigma_e(D = D^*) \Rightarrow V^* = \frac{kTN_e^{1/2}}{\eta_P N a^2} \quad (1.52)$$

- Quand V_g devient supérieure à V^* , le diamètre des chaînes greffées reste figé à D^* pour une plage de vitesses V_g ((c) figure 1.13). Le diamètre ne peut être inférieur à D^* car ceci entraînerait une réduction du nombre d'enchevêtrements et donc une diminution de la contrainte de friction. Cette diminution entraînerait par conséquent une relaxation de la contrainte élastique ayant pour conséquence une augmentation de D jusqu'à D^* . Par conséquent, ce régime dénommé **régime marginal**, se déroule jusqu'à ce que l'écoulement soit si rapide que les chaînes du fondu n'aient plus de temps de se ré enchevêtrer avec les chaînes greffées. Pour $V^* < V_g < V^{**}$ la contrainte de friction exercée sur la surface est constante et vaut σ^* :

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma^* = \frac{\Sigma}{a^2} \frac{kT}{D^*} \\ \dot{\gamma} &= \dot{\gamma}^* = \frac{\Sigma}{a^2} \frac{kT}{\eta_P D^*} \end{aligned} \quad (1.53)$$

- Pour $V_g > V^{**}$ ((d) figure 1.13), les chaînes greffées sont totalement étirées et désenchevêtrées. La friction n'est due qu'à une friction de type Rouse notée $\sigma^{(R)}$:

$$\sigma^{(R)} = \frac{\Sigma}{a^2} a \eta_1 N V_g \quad (1.54)$$

La vitesse de transition V^{**} est alors définie comme le seuil où $\sigma^{(R)} = \sigma^*$:

$$V^{**} = \frac{\sigma^* a}{\Sigma \eta_1} \quad (1.55)$$

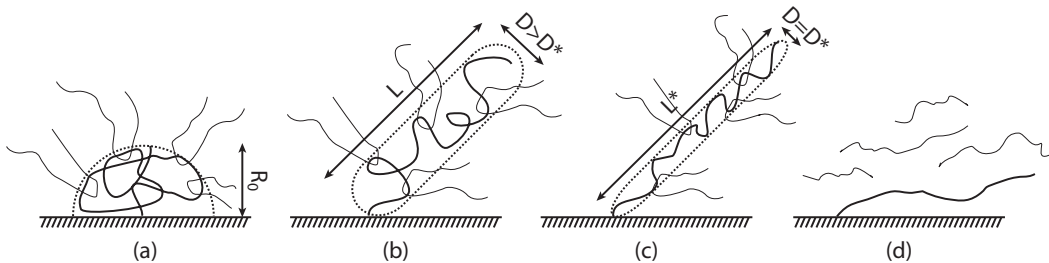


FIGURE 1.13 – Déformation d'une chaîne greffée N , enchevêtrée avec X chaînes du fondu P sous l'effet du cisaillement en fonction de la vitesse de glissement V_g . Quatre régimes en vitesse sont définis. (a) $V_g < V_0$: très faibles déformations, les chaînes greffées gardent leur conformation de pelotes gaussiennes de rayon $R_0 = aN^{1/2}$. (b) $V_0 < V_g < V^*$: régime d'étirement progressif - friction linéaire ($D > D^*$). (c) $V^* < V_g < V^{**}$: régime marginal - friction non linéaire ($D = D^*$). (d) $V_g > V^{**}$: régime désenchevêtré - friction linéaire de type Rouse.

Pour chaque régime de friction, le modèle prévoit l'évolution de la contrainte et de la longueur de glissement à la paroi. Les résultats sont résumés ci-dessous :

$$\begin{aligned}
\bullet V_g < V_0 &\Rightarrow \begin{cases} \sigma = \Sigma \frac{N}{N_e} \frac{\eta_P}{a} V_g \\ b = b_0 = \frac{V_g \eta_P}{\sigma} = \frac{N_e a}{\Sigma N} \end{cases} \\
\bullet V_0 < V_g < V^* &\Rightarrow \begin{cases} \sigma = \Sigma \frac{N}{N_e} \frac{\eta_P}{a} V_g \\ b = b_0 = \frac{V_g \eta_P}{\sigma} = \frac{N_e a}{\Sigma N} \end{cases} \\
\bullet V^* < V_g < V^{**} &\Rightarrow \begin{cases} \sigma = \sigma^* = \frac{\Sigma}{a^2} \frac{kT}{N_e} \\ b = \frac{V_g \eta_P}{\sigma^*} = \frac{a \eta_P}{kT} \sqrt{N_e} V_g \end{cases} \\
\bullet V^{**} < V_g &\Rightarrow \begin{cases} \sigma = \sigma^{(R)} = \frac{\Sigma}{a^2} \eta_1 a N V_g \\ b = \frac{b_\infty}{\Sigma N} = a \frac{\eta_P}{\Sigma N \eta_1} \end{cases}
\end{aligned} \tag{1.56}$$

Les lois d'échelle de ce modèle sont en très bon accord les données expérimentales d' Emmanuel Durliat et de Gilles Massey 1.12 pour des densités de greffage inférieures à un seuil noté Σ_c . Les prédictions du modèle montrent que la contrainte de friction est proportionnelle à $\Sigma N/N_e$ qui n'est autre que la densité de chaînes libres enchevêtrées avec la surface greffée. Cette densité surfacique ne peut donc pas dépasser la densité de chaînes de fondu en contact avec la surface $\Sigma_P = P^{-1/2}$. Par conséquent, quand Σ dépasse $\Sigma_c = P^{-1/2} N_e/N$, la couche greffée ne peut capturer des enchevêtrements supplémentaires. Ce seuil n'affecte en rien le mécanisme de transition précédemment présenté, mais il va changer l'expression du nombre d'enchevêtrements X participants à la transmission de contrainte. Les lois d'échelles peuvent alors être retrouvées en posant [52] :

$$\Sigma > \Sigma_c \Rightarrow X = \frac{\Sigma}{\Sigma_c} \tag{1.57}$$

Le changement de l'expression X pour $\Sigma > \Sigma_c$ a pour conséquence de changer l'expression des seuils de transition V^* et V_0 ainsi que l'expression de la contrainte et de la longueur de glissement pour $V_g < V^*$:

$$\Sigma > \Sigma_c \Rightarrow \begin{cases} \sigma(V_g < V^*) = P^{-1/2} \frac{\eta_P}{a} V_g \\ b_0 = a P^{1/2} \\ V^* = \frac{kT P^{1/2}}{\eta_P a^2 N_e} \end{cases} \tag{1.58}$$

On remarque en particulier que σ et b_0 deviennent indépendants de Σ dans le régime de glissement faible. Emmanuel Durliat a mesuré l'évolution du taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}^*$ en fonction de la densité de greffage Σ . Les résultats sont représentés figure 1.14. $\dot{\gamma}^*$ commence par augmenter proportionnellement avec Σ comme prédit par le modèle de Brochard. À partir $\Sigma \approx 0.01$, on observe que $\dot{\gamma}^*$ décroît avec la densité de greffage. Ce comportement indique que la réponse des chaînes greffées devient collective. Plus la densité de greffage augmente plus le nombre d'enchevêtrements entre chaînes greffées $X_{\text{brosse/brosse}}$ augmente au détriment des enchevêtrements brosse/fondu. Ces deux types d'enchevêtrements ne possèdent pas les mêmes propriétés dynamiques. L'un est contrôlé par la reptation, l'autre par le temps de rétraction du bras de la chaîne greffée. Les enchevêtrements le long d'une chaîne greffée n'ont donc pas la même dynamique et ce comportement complexe reste encore mal compris.

1.7 Confinement et température de transition vitreuse

Dans les sections précédentes, la conformation et la dynamique des chaînes libres et greffées ne sont affectées que par les paramètres moléculaires du système. Ceci ne tient plus lorsque les

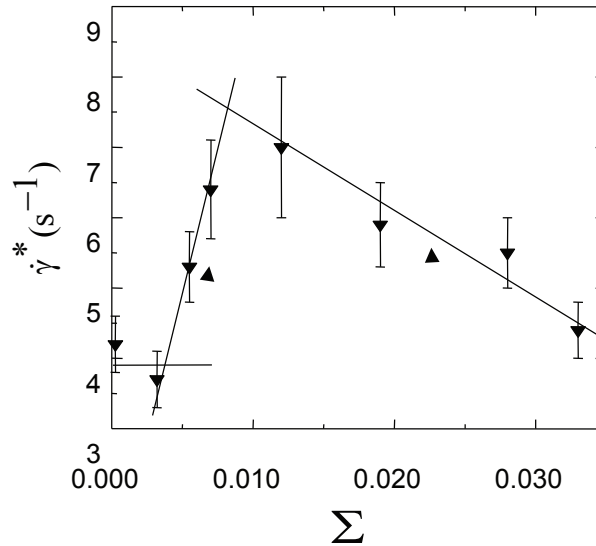


FIGURE 1.14 – Taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}^*$ en fonction de la densité de greffage Σ pour une brosse de PDMS de masse molaire $M_{\text{brosse}}=96$ kg/mol en contact avec un fondu de masse $M_{\text{fondu}}=970$ kg/mol. Issue de [48]

chaînes de polymère sont confinées, c'est-à-dire quand la taille caractéristique du système englobant les chaînes est de l'ordre de grandeur de leur rayon de giration. Par exemple, lorsque l'épaisseur d'un film de polymère avoisine le rayon de giration des chaînes qui le composent, les chaînes sont dites dans un état confiné. Plusieurs études semblent montrer que les propriétés viscoélastiques de films fins de polymère non greffés et supportés par un substrat sont affectées par le confinement des chaînes[53, 54]. On peut notamment citer les expériences de Stafford *et al.* qui consistent à mesurer le module élastique de films fins de polymère [55]. Les résultats de cette étude présentés figure 1.15 montrent qu'en dessous d'une épaisseur critique, le module élastique des films est d'autant plus faible que le film est fin. D'autres expériences menées par Bodiguel *et al.* ont montré que la viscosité de films fins suit la même évolution relative en fonction de l'épaisseur. L'origine de ces changements est encore mal comprise. Plusieurs pistes semblent indiquer que le confinement a pour effet de changer la température de transition vitreuse des polymères. Un grand nombre de résultats expérimentaux sur la température de transition vitreuse de films fins est disponible dans la littérature, mais ils mènent parfois à des résultats contradictoires. Cette question reste toujours ouverte. Pour une technique expérimentale donnée, les études montrent tantôt une augmentation, tantôt une diminution de T_g au fur et à mesure du confinement[56, 57, 58, 59]. Il est cependant admis que l'interaction entre les chaînes et la surface confinante joue un rôle important. Il semble que le confinement induise une augmentation de T_g pour des surfaces ayant une forte affinité avec le polymère. À l'inverse, le confinement induit une diminution de T_g pour des substrats ayant une faible affinité avec les chaînes[60]. Nous ne rentrerons pas dans une présentation détaillée de ces résultats expérimentaux, car leur interprétation est encore controversée. Cependant, il est clair que le confinement affecte les propriétés viscoélastiques et thermodynamiques des polymères.

1.8 ouverture de la problématique

La présentation des modèles physiques régissant la statistique et la dynamique de chaînes de polymère libres et greffées a permis de montrer que la présence d'un substrat solide modifie de manière profonde la conformation et la dynamique de ces chaînes. Cependant, nous ne savons que peu de choses sur cette dynamique, ainsi que sur les mécanismes moléculaires contrôlant les

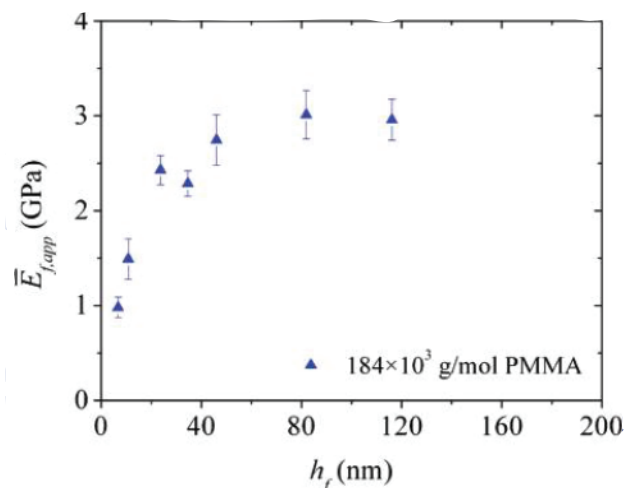


FIGURE 1.15 – Module élastique de film fin de polyméthylmethacrylate (PMMA) en fonction de l'épaisseur h .

propriétés d'adhésion et de friction à ce type d'interface. On peut se demander notamment si la relaxation des chaînes greffées est effectivement contrôlée par un mécanisme de rétraction de bras et comment ce mécanisme influence la cinétique de cicatrization entre un fondu et une brosse. De même, nous ne connaissons pas la manière dont la masse molaire du fondu et la densité de greffage contrôlent cette cinétique de soudure. Il semble que le degré d'interdigitation entre une brosse et un fondu pilote les propriétés d'adhésion et de friction des brosses de polymère. Nous avons vu dans les sections précédentes que les modèles en loi d'échelle élaborés par Brochard *et al.* supposent que la transition de glissement, observée lors de l'écoulement d'un fondu sur une surface greffée, est due à un désenchevêtrement entre les chaînes greffées et le fondu. Cependant, il n'existe à ce jour aucune preuve expérimentale directe à l'échelle moléculaire permettant de corroborer cette hypothèse. Dans le modèle de Brochard et de Gennes, le cisaillement du fondu est supposé étirer les chaînes greffées, mais nous ne savons pas si un tel étirement influence la cinétique de relaxation des chaînes greffées. La brève présentation de l'influence du confinement sur les propriétés viscoélastiques de films fins de polymère soulève une troisième question. Il s'agit de savoir comment le confinement influe sur la dynamique de chaînes greffées lorsque ces dernières sont immergées dans un fondu dont l'épaisseur est de l'ordre de grandeur du rayon de giration des chaînes greffées. Il a été établi que la réflectivité de neutrons était une technique expérimentale adaptée pour étudier la conformation et la dynamique de brosses de polymère. Via cette technique, et en faisant face à quelques challenges, il nous a été possible de répondre à ces questions scientifiques. L'objectif de la première partie de ce manuscrit décrit l'ensemble des résultats que nous avons obtenus par réflectivité de neutrons et les réponses aux trois questions ci-dessus. Nous avons vu dans la section 1.4.2 que la dynamique des solutions de polymères suffisamment concentrées est contrôlée par la reptation des chaînes comme pour le fondu. Il se pose alors la question de savoir si le glissement d'une solution de polymère enchevêtrée sur une brosse de polymère est décrit par le même mécanisme que dans le cas du fondu. Le fait de passer en solution ajoute au problème la fraction volumique en polymère ϕ comme nouveau paramètre de contrôle. Ce paramètre est susceptible de contrôler d'une part le nombre d'enchevêtrements entre chaînes libres et d'autre part le degré de pénétration entre les chaînes libres et la brosse. Ces deux quantités doivent jouer un rôle crucial dans la transmission de la contrainte visqueuse, mais nous ne savons pas comment. En particulier, on s'attend à ce que les mécanismes de friction identifiés pour les fondus soient transposables dans le cas de fortes interpénétrations brosses-fondu et de solutions bien enchevêtrées, mais nous n'en avons pas la

preuve. La deuxième partie de ce manuscrit visera des réponses théoriques et expérimentales à ces questions. Nous montrerons comment nous avons adapté la technique de vélocimétrie laser développée par Migler *et al.* au cas des solutions, et nous présenterons les tout premiers résultats sur le glissement de solutions de polymère s'écoulant sur des surfaces greffées.

Chapitre 2

Préparation et caractérisation des brosses de polymères

Ce chapitre présente les systèmes expérimentaux que nous avons utilisés lors des expériences de réflectivité de neutrons et de vélocimétrie laser par photoblanchiment ainsi que leurs caractérisations. Deux polymères différents ont été utilisés, respectivement pour la réflectivité neutrons (polystyrène) et la vélocimétrie (polydiméthylsiloxane), mais le principe de la fabrication de brosses est le même dans les deux cas, même si le détail des réactions de greffage dépend évidemment des fonctions réactives portées par chacun de ces polymères. Le polystyrène (PS) a une température de transition vitreuse bien au-dessus de la température ambiante ($T_g = 100^\circ\text{C}$), ce qui permet de geler les chaînes dans des configurations hors équilibre par un procédé de trempe. On peut alors étudier la cinétique de relaxation du système par recuits successifs à des températures supérieures à T_g . La synthèse du PS étant bien maîtrisée, une grande gamme d'indices de polymérisation est facilement disponible commercialement. Enfin, son analogue deutéré (PSD), est disponible dans le commerce à des prix relativement raisonnables ce qui le désigne comme un candidat idéal pour notre étude.

Concernant l'utilisation de la technique de vélocimétrie laser, nous avons utilisé le polydiméthylsiloxane (PDMS) qui possède une température de transition vitreuse de -123°C . La synthèse de PDMS fonctionnalisés est maîtrisée dans notre groupe de recherche depuis longtemps. Deux types de fonctionnalisation sont requises : La première consiste à fonctionnaliser une seule extrémité de chaîne qui servira de site d'ancrage pour former des brosses de polymères. La seconde consiste à fonctionnaliser les deux extrémités de chaîne par un marqueur fluorescent afin de pouvoir utiliser des méthodes de recouvrement de fluorescence pour mesurer la vitesse d'écoulement à la paroi de solution de PDMS fluorescents. Enfin, le PDMS est soluble dans des huiles silicone non volatiles composées de petits oligomères de PDMS dont la viscosité est 20 fois supérieure aux solvants classiques du PDMS comme le toluène ou le tétrahydrofuran (THF). Le choix d'un tel solvant permet de ralentir significativement la dynamique des chaînes en solution afin de pouvoir réaliser les mesures par vélocimétrie laser.

2.1 Techniques physiques et physico-chimiques classiques de caractérisation des couches greffées et des polymères :

Les couches greffées, dont le protocole de fabrication sera présenté dans les sections 2.4 et 2.5, ont toutes été caractérisées au Laboratoire de Physique du Solide grâce à trois techniques complémentaires (hors réflectivité de neutrons) :

- La microscopie à force atomique (AFM)

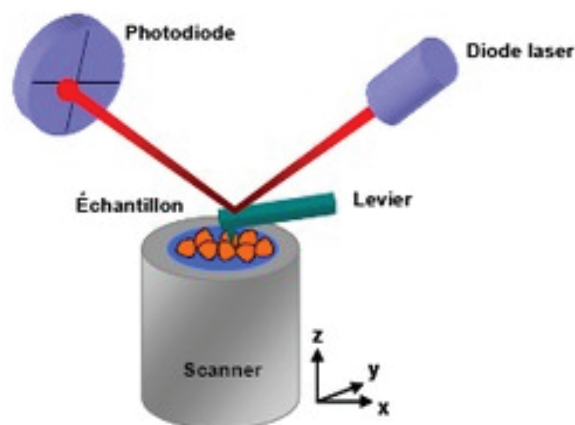


FIGURE 2.1 – Schéma de principe du fonctionnement d'un microscope à force atomique.

- L'ellipsométrie
- La réflectivité de rayons X

Nous présentons brièvement ci-dessous les principes et les spécificités de ces techniques. Les polymères que nous avons synthétisés ont été caractérisés, quant à leur distribution de masse molaire, par chromatographie par perméation de gel (GPC). Le principe de cette dernière technique sera présenté dans le paragraphe 2.1.4.

2.1.1 Microscopie à force atomique (AFM)

Un microscope à force atomique est composé d'un levier micronique appelé « cantilever ». Son extrémité est munie d'une pointe nanométrique. Lorsque cette pointe est amenée au voisinage de la surface à caractériser, les forces atomiques développées entre la pointe et la surface tendent à fléchir le cantilever. Une photodiode à 2 ou 4 cadrans, mesurant la déflexion d'un faisceau laser se réfléchissant sur le cantilever, permet de déduire l'amplitude d'inflexion de ce levier (figure 2.1). En mode « contact », la pointe est mise en contact avec la surface et balaye l'échantillon grâce à des moteurs piézoélectriques sur des surfaces pouvant aller jusqu'à $10\,000\ \mu\text{m}^2$. Durant le balayage de la surface, l'altitude du cantilever est asservie afin que son inflexion soit nulle. L'asservissement en altitude est enregistré ainsi que le déplacement latéral de la pointe. In fine, la mesure permet de déterminer la topographie de la surface sondée avec une précision verticale de l'ordre de $1\ \text{\AA}$ dans des conditions idéales. La résolution latérale dépend quant à elle de la taille de la pointe utilisée et de la précision des moteurs piézoélectriques. Plus l'extrémité de la pointe sera large, moins elle pourra sonder les détails fins du relief de l'échantillon. Le mode contact n'est pas adapté aux échantillons peu rigides tels que les films de polymère qui se détériorent sous l'action du balayage de la pointe. Pour la caractérisation des surfaces greffées, il est préférable d'utiliser l'AFM en mode « contact intermittent » aussi appelé mode « tapping ». Dans ce mode de fonctionnement, le cantilever est mis en oscillation à une fréquence de travail proche de sa fréquence de résonance. Les interactions atomiques avec la surface diminuent l'amplitude d'oscillation du cantilever lorsque celui-ci se rapproche de la surface. L'altitude de la pointe est asservie par un moteur piézoélectrique de manière à ce que l'amplitude des oscillations ne varie pas, assurant donc une distance constante entre la surface sondée et le cantilever. Lors du balayage de la surface, le déplacement vertical associé à cet asservissement, qui correspond à la topographie de l'échantillon, est enregistré. Cette technique nous a permis de caractériser la topographie de couches de polymères greffés afin de vérifier l'homogénéité de telles surfaces avec une résolution latérale de l'ordre du micron et une

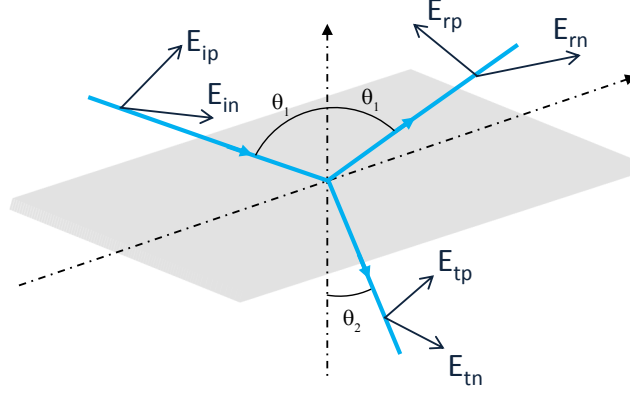


FIGURE 2.2 – Onde polarisée arrivant avec un angle d'incidence θ_1 à une interface entre deux milieux d'indices optiques réels n_1 et n_2 . Cette onde se décompose ensuite entre une partie réfléchie et une partie réfractée avec un angle θ_2 . Les champs électriques de chacune de ces trois ondes peuvent être décomposés selon une composante parallèle au plan d'incidence (E_{in} , E_{rn} et E_{tn}) et une composante perpendiculaire à ce même plan (E_{ip} , E_{rp} et E_{tp}).

résolution verticale de l'ordre du nanomètre.

2.1.2 Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique permettant entre autres de mesurer des épaisseurs de films fins ainsi que des indices optiques avec une grande précision (détermination à 0.2 Å près) si le contraste d'indice optique entre le substrat supportant le film et le film lui-même est assez important. Cette technique repose sur la modification de la polarisation de la lumière lorsqu'elle est réfléchie par une surface plane. La figure 2.2 représente une onde polarisée arrivant avec un angle d'incidence θ_1 à une interface entre deux milieux d'indices optiques réels n_1 et n_2 et de coefficient d'extinction k_1 et k_2 . Les indices complexes correspondants sont $N_1 = n_1 + i k_1$ et $N_2 = n_2 + i k_2$. Cette onde incidente se décompose par la suite en une onde réfléchie et en une onde transmise dont l'angle d'incidence θ_2 est déterminé par la loi de Descartes $n_1 \sin(\theta_1) = n_2 \sin(\theta_2)$. Pour chacune de ces ondes, on peut décomposer leur champ électrique suivant une direction parallèle au plan d'incidence (E_{ip} , E_{rp} et E_{tp}) et une direction parallèle à la surface (E_{in} , E_{rn} et E_{tn}). Les modifications de ces deux composantes du champ électrique après réflexion sont représentées par deux coefficients de réflectivité complexes.

- Le coefficient de réflectivité pour la composante parallèle au plan d'incidence :

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = |r_p| \exp(i\delta_p) \quad (2.1)$$

- Le coefficient de réflectivité pour la composante perpendiculaire au plan d'incidence :

$$r_n = \frac{E_{rn}}{E_{in}} = |r_n| \exp(i\delta_n) \quad (2.2)$$

Les modules des coefficients de réflectivité $|r_n|$ et $|r_p|$ représentent la modification de l'amplitude des composantes du champ électrique après réflexion sur la surface. δ_p et δ_n correspondent quant à eux aux différences de phase induites par la réflexion. Dans le cas d'une interface délimitant deux milieux matériels semi-infinis les coefficients r_p et r_n sont donnés par les lois de Fresnel :

$$r_p = \frac{N_2 \cos(\theta_1) - N_1 \cos(\theta_2)}{N_2 \cos(\theta_1) + N_1 \cos(\theta_2)} \quad r_n = \frac{n_1 \cos(\theta_1) - N_2 \cos(\theta_2)}{n_1 \cos(\theta_1) + N_2 \cos(\theta_2)} \quad (2.3)$$

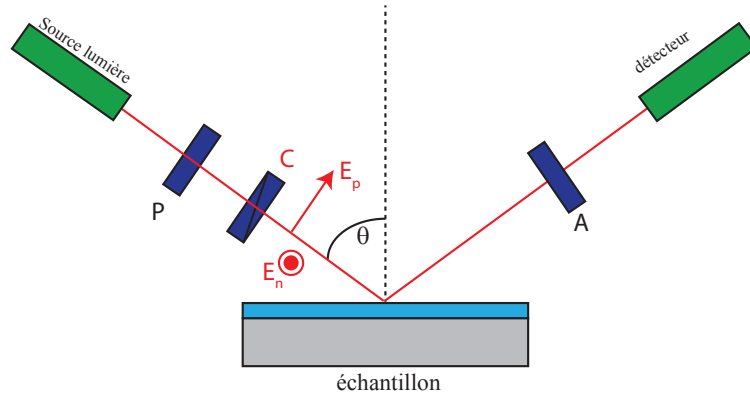


FIGURE 2.3 – Schéma d'un ellipsomètre composé d'un polariseur (P), d'un compensateur (C) et d'un analyseur (A).

En pratique, on mesure le rapport des deux coefficients de réflectivité qui s'exprime sous la forme :

$$\frac{r_p}{r_n} = \tan(\Psi) \exp i\Delta \quad (2.4)$$

et permet d'identifier le rapport des modules $\tan(\Psi) = \frac{|r_p|}{|r_n|}$ ainsi que la différence de phase en les deux composantes du champ électrique réfléchi, $\Delta = \delta_p - \delta_n$. Lorsque la réflexion s'effectue sur un substrat recouvert de couches minces, des interférences à ondes multiples apparaissent, ce qui entraîne une modification de la polarisation du faisceau réfléchi et donc des paramètres Δ et Ψ . Les angles ellipsométriques Δ et Ψ sont alors fonction de l'indice optique et de l'épaisseur des couches en présence et de l'angle d'incidence et de la longueur d'onde du faisceau incident [61]. Le montage expérimental permettant la mesure de Δ et ψ est représenté schématiquement sur la figure 2.3. Un faisceau laser est polarisé elliptiquement par passage successif dans un polariseur linéaire (P) et une lame quart d'onde (C). La lumière polarisée elliptiquement est réfléchi sur l'échantillon (S) avec un angle θ et passe à travers un analyseur (A) pour terminer sa course sur une caméra CCD mesurant l'intensité du faisceau. Dans cette configuration P-C-S-A, l'orientation relative du polariseur et de la lame quart d'onde est ajustée afin que la lumière réfléchi soit polarisée linéairement. L'analyseur est ensuite ajusté afin d'éteindre le faisceau réfléchi. L'orientation relative de (P) et de (A) permet alors de remonter aux angles ellipsométriques Δ et Ψ . Typiquement, une mesure réalisée à un angle d'incidence donné et une longueur d'onde donnée permet de mesurer soit l'épaisseur de la couche étudiée si l'on connaît son indice optique, soit l'inverse. L'angle d'incidence est choisi très proche de l'angle de Brewster ($\simeq 70^\circ$ pour le silicium) afin d'avoir une meilleure sensibilité de la mesure.

2.1.3 Réflectivité de rayons X

La réflectivité spéculaire de rayons X permet tout comme la réflectivité de neutron d'accéder aux épaisseurs et aux rugosités des différentes interfaces dans un système constitué d'une multicouche sur un substrat. La seule différence avec la réflectivité de neutrons réside dans le fait que les photons X sont sensibles à la densité électronique du milieu matériel qu'ils traversent ρ_{el} . L'indice de réfraction en réflectivité est donné par :

$$n_X = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} r_{el} \rho_{el} - i \frac{\lambda}{4\pi} \mu \quad (2.5)$$

où r_{el} est le rayon de l'électron et μ le coefficient d'adsorption du matériau¹. Nous ne rentrerons pas dans les détails du principe de la réflectivité X dans cette section, car l'analogie pour les neutrons sera présentée au début de la partie I de ce mémoire. Cette technique permet dans notre cas de mesurer l'épaisseur de couches greffées de PDMS sur une lame de silice du fait de la différence de densités électroniques entre la silice et le verre. Cette mesure s'avère impossible par ellipsométrie, car les indices optiques du PDMS et de la silice sont trop proches pour avoir une bonne résolution expérimentale. Nous avons utilisé un réflectomètre X'Pert (Philips) qui fonctionne en $\theta/2\theta$ ². Il est couplé à un générateur de rayon X à anode tournante en cuivre, dont la longueur d'onde $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, qui correspond à la raie K_α du cuivre, est sélectionnée par un monochromateur en germanium (111). Une fente étroite ($0.08 \times 10 \text{ mm}$) est placée devant l'échantillon. L'intensité du faisceau incident est d'environ 10^6 coups par seconde. L'appareil permet de mesurer des couches d'épaisseurs comprises entre 2 et 200 nm avec une précision de l'ordre de 1 Å.

2.1.4 Caractérisation par GPC

La chromatographie de perméation de gel (GPC) permet de caractériser la distribution en longueurs de chaîne pour un échantillon de polymère donné et donc de calculer l'indice de polymolécularité. Cette technique consiste à faire passer une solution diluée du polymère à caractériser dans une ou plusieurs colonnes composées de grains poreux. Plus la chaîne de polymère est petite, plus elle pourra explorer la tortuosité des pores de la colonne. Par conséquent, à débit constant, les longues chaînes de polymères sortiront en premier de la colonne. Une calibration par passage d'échantillon de polymères standards permet de déterminer la correspondance entre masse donnée M et volume d'élution, V_{el} ($\log(M) = aV_{el} + b$). La solution en sortie de la colonne passe dans un réfractomètre différentiel qui compare l'indice optique d'un petit volume de la solution de sortie avec une référence comportant uniquement du solvant. Il est donc nécessaire de choisir un bon solvant du polymère qui possède un indice optique sensiblement différent du polymère (THF pour polystyrène et toluène pour le PDMS). Le signal de sortie à l'instant t noté S_i est proportionnel au nombre de monomères contenus dans la cellule à l'instant t . Les différentes masses ayant été triées en amont, S_i est donnée par :

$$S_i \propto n_i M_i$$

où n_i est le nombre de chaînes ayant une masse M_i . À partir de la courbe de calibration, on peut alors déterminer la distribution des masses molaires, les masses molaires pondérées en masse M_w et en nombre M_n ainsi que l'indice de polymolécularité IP :

$$M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i S_i}{\sum_i \frac{S_i}{M_i}} \quad (2.6)$$

$$M_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} = \frac{\sum_i S_i M_i}{\sum_i S_i} \quad (2.7)$$

$$IP = \frac{M_w}{M_n} \quad (2.8)$$

2.2 Principe du greffage

Pour les deux polymères utilisés, le principe de greffage est le même. Il consiste à fonctionnaliser un substrat par formation d'une monocouche de silane possédant deux fonctions chimiques distinctes. La première permet de lier de manière covalente les silanes sur le substrat utilisé. La seconde fonction donne une nouvelle réactivité chimique au substrat permettant le greffage ultérieur

1. Les photons X possèdent en général un pouvoir de pénétration beaucoup moins important que les neutrons.
2. Même principe de fonctionnement que le réflectomètre PRISM du CEA Saclay I.1.3.2

du polymère. De plus, cette première monocouche permet de prévenir l'adsorption des polymères sur le substrat. La mise en contact d'une telle surface avec un polymère possédant une fonction chimique en bout de chaîne susceptible de réagir avec la surface réactive permet de greffer les chaînes par une extrémité et une seule, pourvu que seule une extrémité des chaînes soit réactive. Cette méthode de greffage appelée « grafting to » permet d'avoir un système bien défini du point de vue des paramètres moléculaires qui sont la densité de greffage et l'indice de polymérisation des chaînes greffées. Cependant, elle ne permet pas de fabriquer des brosses ayant une densité de greffage supérieure à la limite de brosse « sèche » $\sigma = \Sigma_{\max} = N^{-1/2}$. Les densités de greffages supérieures ne sont pas accessibles, car la pénétration d'une chaîne fonctionnalisée supplémentaire dans la couche greffée impliquerait un étirement des chaînes déjà greffées, ce qui représente une pénalité entropique suffisante pour bloquer la réaction chimique (sauf pour des chaînes très courtes). Dans la suite de ce chapitre, nous détaillerons les protocoles expérimentaux spécifiques à la synthèse de polymères fonctionnalisés et à la fabrication de brosses de polystyrène et de PDMS. Ces surfaces greffées seront caractérisées grâce aux techniques présentées ci-dessus.

2.3 Synthèse de polystyrène NH₂ terminé

Nous avons réalisé la synthèse de polystyrène NH₂ terminé (PS-NH₂) au laboratoire IMP de l'université de Lyon 1 grâce à l'aide de D. Damiron et E. Drockenmuller. Nous avons opté pour une synthèse radicalaire contrôlée du PS qui permet de fonctionnaliser les bouts de chaînes et d'obtenir un indice de polymolécularité plus faible que dans le cas d'une polymérisation radicalaire classique. Afin de montrer l'intérêt d'une telle technique de synthèse, nous présentons brièvement le mécanisme d'une polymérisation radicalaire classique pour ensuite décrire la particularité de la polymérisation radicalaire contrôlée.

2.3.1 Polymérisation radicalaire classique

Toute réaction de polymérisation est caractérisée par trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison. Nous symboliserons dans la suite l'amorceur par A , M le monomère et P_n la chaîne de polymère comportant n monomères. La figure 2.4 présente l'articulation de ces trois phases lors d'une polymérisation radicalaire classique. Lors de l'amorçage, l'initiateur A_2 se rompt de manière homolytique pour former deux radicaux A^\bullet (1) grâce à un stimulus qui peut être de nature thermique ou photochimique. Le radical formé réagit avec un premier monomère pour former un radical AM^\bullet (2). Lors de la propagation, le centre actif AM^\bullet réagit de nouveau avec un monomère et ainsi de suite (3). À chaque étape de la propagation, on passe d'un centre actif P_n^\bullet comportant n monomères à un nouveau centre actif P_{n+1}^\bullet . La propagation pourrait se poursuivre jusqu'à consommation totale du monomère dans le milieu réactionnel. Cependant, l'existence de réactions secondaires, appelées réactions de terminaisons, met un terme à la croissance des chaînes de polymère. Deux centres actifs P_n^\bullet et P_l^\bullet peuvent réagir entre eux par recombinaison radicalaire ou dismutation pour former des chaînes P_{n+l} ou P_n et P_l qui ne peuvent plus croître (4).

En parallèle de ces trois étapes, des réactions de transfert se déroulent lors de la synthèse. Lors de ces réactions, le centre actif P_n^\bullet réagit avec une molécule T du milieu environnant (monomère, solvant, polymère, poussière ou amorceur), ce qui entraîne l'arrêt de la croissance de la chaîne et génère un site radicalaire T^\bullet capable d'amorcer la croissance d'une nouvelle chaîne (5) et (6). Les réactions de transfert avec le solvant se traduisent par une diminution de la longueur moyenne des chaînes formées. Quant aux réactions de transfert avec le polymère, elles sont à l'origine de défauts de structure tels que des ramifications.

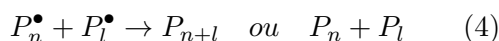
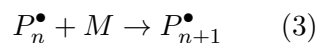
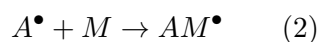
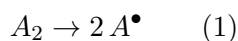


FIGURE 2.4 – Mécanisme de réaction de polymérisation radicalaire classique.

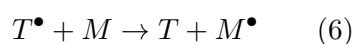
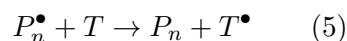


FIGURE 2.5 – Mécanisme des réactions de transfert et de terminaison

D'un point de vue général, la polymérisation radicalaire se caractérise donc par de multiples étapes qu'il est difficile de maîtriser en totalité. La synthèse de polymères est alors assez mal contrôlée en terme de distribution de longueurs de chaînes, de structure de chaînes et de fonctionnalité terminale. Cependant, cette technique présente de nombreux avantages au niveau du coût et de la mise en œuvre par rapport aux techniques de polymérisation ioniques qui peuvent être réalisées dans des conditions vivantes, c'est-à-dire sans réactions de terminaison et de transfert.

2.3.2 Polymérisation radicalaire contrôlée

Le principe de la polymérisation radicalaire contrôlée consiste à abaisser la concentration en radicaux du milieu réactionnel afin de limiter les réactions de transfert et de terminaison. Pour ce faire, on ajoute dans le milieu réactionnel une espèce chimique capable de piéger de manière réversible les macroradicaux P_n^\bullet . Il se crée alors un équilibre entre des espèces dormantes majoritaires et des espèces actives en minorité. La concentration en radicaux est abaissée, ce qui permet de limiter les réactions parasites. L'une des manières de réaliser une telle synthèse est d'utiliser la NMRP (Nitroxide Mediated Radical Polymerization). Les nitroxydes sont des espèces radicalaires stables de types $RR'NO^\bullet$ qui sont incapables d'amorcer une polymérisation du fait de leur stabilité. Cependant, les nitroxydes peuvent se combiner de manière réversible avec un centre actif P_n^\bullet par une liaison carbone oxygène (C-O), protégeant ainsi la chaîne croissante de réaction de terminaison. Les réactifs utilisés pour cette synthèse sont l'alkoxyamine (que l'on symbolisera par $NH_2-R-O-N-R'$) qui sert de précurseur radicalaire et le styrène qui composera l'unité répétitive des polymère synthétisés (voir figure 2.6). Le solvant utilisé est le benzène qui possède un faible taux de réaction de transfert. Lors du chauffage du bain réactionnel, l'alkoxyamine subit une rupture homolitique au niveau de la liaison C-O créant un nitroxyde capable de protéger les chaînes en croissance et un radical NH_2-R^\bullet qui va pouvoir amorcer une réaction de polymérisation. La liaison C-O entre le nitroxyde et la chaîne en croissance est labile à la température du bain réactionnel (voir figure 2.7). Lorsque la température est abaissée, cette liaison reste stable.

Grâce à ce mécanisme, chaque molécule d'alkoxyamine est susceptible de créer un et un seul polymère fonctionnalisé. En contrôlant, le ratio des quantités d'amorçeur et de styrène introduites, on synthétise un polymère de longueur de chaîne $N = \frac{n_{\text{styrène}}}{n_{\text{amorceur}}}$ pour un taux de conversion de

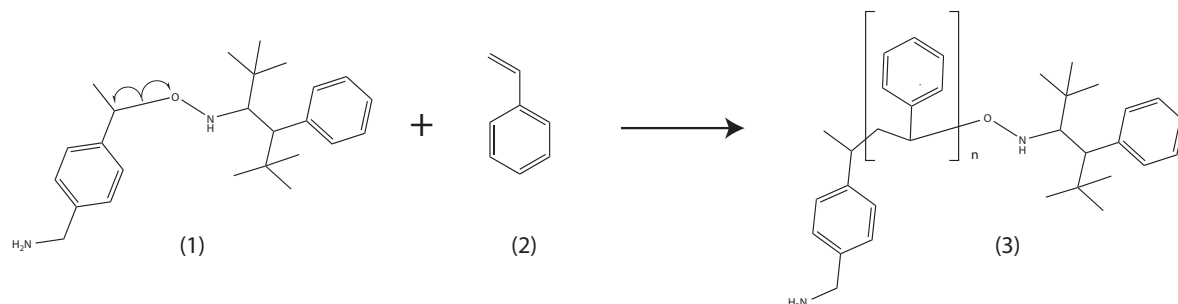


FIGURE 2.6 – Schéma de la synthèse de polystyrène α amino terminé (3) à partir de l'alkoxyamine (1) et du styrène (2).

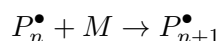
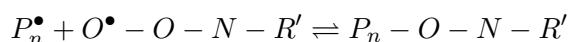
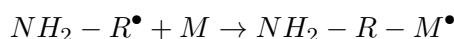
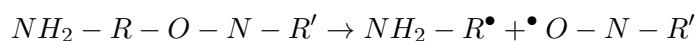


FIGURE 2.7 – Principe du procédé NMRP associé à l'alkoxyamine. La troisième étape du mécanisme entrave les réaction de terminaison.

100%. En jouant sur la chimie de l'alkoxyamine, on peut alors fonctionnaliser chaque extrémité des polymères. Dans notre cas, nous avons ajouté une fonction amine (NH₂). En pratique, il faudrait attendre que tout le monomère ait réagi. Cependant, plus le temps de réaction est long, plus la probabilité d'occurrence des réactions de terminaison augmente et plus l'indice de polymolécularité est élevé. Il est donc nécessaire de ne pas attendre un rendement de 100% pour obtenir un IP proche de 1. Pour un temps de réaction d'environ 12 h à 110 °C, le taux de conversion est d'environ 40%, la masse molaire des chaînes obtenues est donc 40% plus faible que celle prédite théoriquement. Avec un temps de réaction de 22 h, on atteint 70% de conversion pour un IP de 1,5. Pour obtenir une certaine longueur de chaîne avec un bon IP, on joue alors à la fois sur les quantités introduites et sur le temps de réaction. Il est de plus nécessaire de travailler sous atmosphère contrôlée, car la présence d'oxygène augmente considérablement la probabilité d'occurrence des réactions de transfert. Pour cela, le mélange réactionnel est scellé sous vide à basse température (trempe dans l'azote liquide). À la fin de la réaction, le bain réactionnel est dilué dans le THF afin de faciliter la précipitation en flocons et non en masse du polymère synthétisé. Le mélange est ensuite versé goutte à goutte dans un grand volume d'heptane (10 fois plus d'heptane) afin de précipiter le polystyrène fonctionnalisé et de le séparer des réactifs restants dans le milieu réactionnel. Enfin, on solubilise le polystyrène récupéré dans un minimum de benzène. La solution est ensuite lyophilisée par sublimation du benzène. Après purification du polystyrène synthétisé, tous les échantillons ont été caractérisés par GPC (Gel Permeation Chromatography). Les résultats sont présentés dans le tableau 2.1.

| Référence | IP | M_n (en kg/mol) | M_w (en g/mol) | M_{pic} (en g/mol) |
|--------------------------|------|-------------------|------------------|----------------------|
| PS-NH ₂ 40k | 1.12 | 15,5 | 17,3 | 15,7 |
| PS-NH ₂ 200k | 1.22 | 52,8 | 57,9 | 64,8 |
| PS-NH ₂ 400k | 1.34 | 110 | 150 | 149 |
| PS-NH ₂ 800k | 1.32 | 138 | 183 | 174 |
| PS-NH ₂ 1200k | 1.5 | 204 | 309 | 297 |
| PS-NH ₂ 300k | 1.4 | 250 | 350 | 343 |

TABLE 2.1 – Caractérisation par GPC des différents polystyrènes NH₂ terminés synthétisés. M_{pic} représente la masse moléculaire de polymère majoritaire et le numéro de référence correspond aux masses molaires attendues pour une conversion de 100%.

2.4 Ancrage de chaînes de PS-NH₂ sur pastille de silicium

2.4.1 Préparation de la surface du silicium

Nous avons choisi d'ancrer les chaînes de polystyrène fonctionnalisées sur des pastilles de silicium (aussi appelées *wafers*) polies sur une face correspondant à l'orientation (111) du réseau cristallin³. Une couche native de silice amorphe se forme par oxydation naturelle de la surface des wafers. L'épaisseur de cette couche d'oxyde est en général de l'ordre de 2 nm. L'interface entre le réseau cristallin de silicium et la couche de silice amorphe et celle entre la silice et le milieu ambiant possèdent une rugosité très faible que nous avons caractérisée par réflectivité de neutrons (inférieure à 5 Årms), ce qui en fait des surfaces modèles au sens géométrique du terme. En réflectivité X ou neutron, il est nécessaire d'avoir une surface réfléchissante suffisamment grande afin d'avoir un rapport signal sur bruit le plus faible possible. Nous avons opté pour des wafers de diamètre 2'' d'épaisseur 3mm. Une telle épaisseur permet de faire passer le faisceau de neutrons par le silicium et aussi de conserver une surface plane : en effet, le substrat est en fait un bilame silicium-silice, la différence de module d'Young entre la silice et le réseau cristallin a tendance à courber les fines pastilles de silicium, ce qui affecte la réflexion du faisceau de neutrons incident. Ces wafers épais étant relativement onéreux, nous les avons réutilisés d'une fois sur l'autre en leur faisant subir un *etching*, c'est-à-dire une régénération totale de la couche d'oxyde, afin d'en contrôler la chimie et la rugosité. Ce traitement consiste à plonger le wafer de silicium dans plusieurs bains d'acides afin d'éliminer la couche native d'oxyde et de la faire repousser de manière contrôlée. Nous décrivons ici succinctement la séquence des bains successifs subis par les wafers lors de cet *etching* :

- 30 secondes d'immersion dans un mélange de fluorure d'ammonium et d'acide fluorhydrique qui dissout la couche de silice amorphe.
- 3 minutes dans de l'eau distillée.
- 3 minutes d'immersion dans un mélange d'acide sulfurique (98% CARLO ERBA) et d'eau oxygénée (30% CARLO ERBA) qui porte le nom de mélange piraña. Cette étape permet de faire pousser la nouvelle couche de silice sur la surface du wafer par oxydation des Si-H en surface.
- rinçage minutieux à l'eau distillée.

Cette séquence est répétée une fois afin d'obtenir une couche de silice lisse dont épaisseur est d'environ 2 nm.

3. Les surfaces taillées suivant cette la direction (111) du réseau cristallin sont moins rugueuse que dans la direction (100)

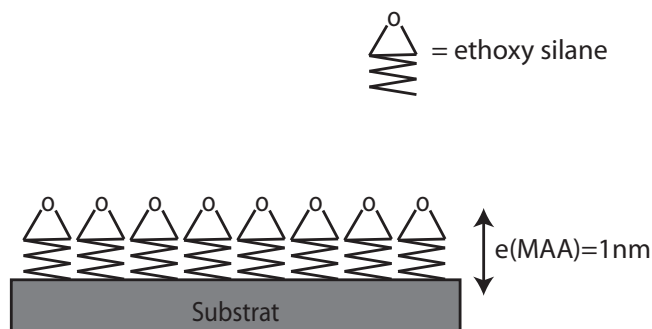


FIGURE 2.8 – Schéma d'une monocouche auto assemblée de Diethoxy(3-glycidyloxypropyl)méthylsilane, formée par silanisation en phase vapeur sur un wafer de silicium.

2.4.2 Fonctionnalisation des surfaces

La fonctionnalisation de la surface de silice s'opère en effectuant une silanisation en phase vapeur. La surface du wafer est préalablement *activée* par un traitement UV-ozone de 45min [62]. Ce traitement permet d'éliminer les traces de pollution sur la surface et de régénérer les groupements silanols Si–OH. La surface active est alors mise dans un dessiccateur propre et sec sous flux d'argon. On ajoute quelques gouttes de Diethoxy(3-glycidyloxypropyl)méthylsilane (97%, Sigma) au fond du dessiccateur toujours sous flux d'argon. Le dessiccateur est ensuite mis sous vide et chauffé grâce à un pistolet thermique jusqu'à évaporation totale du silane dans le dessiccateur, la surface est maintenue en contact avec la vapeur de silane pendant 18h à température ambiante. Les groupements ethoxy peuvent ainsi réagir avec les silanols de la surface pour former une monocouche auto assemblée laissant apparaître un grand nombre de fonctionnalités epoxy à la surface (figure 2.8). À la fin de la réaction, les molécules de silanes n'ayant pas réagi avec la surface sont éliminées par deux rinçage dans un bain à ultra-son dans du toluène puis de l'éthanol. Les surfaces sont ensuite séchées sous flux d'azote puis sous vide. La monocouche auto assemblée (MAA) résultante de ce protocole est caractérisée par mesures ellispométriques. L'épaisseur mesurée doit correspondre à la taille d'une molécule de silane (1 nm pour le Diethoxy(3-glycidyloxypropyl)méthylsilane) afin d'avoir une couche optimale.

2.4.3 Contrôle du greffage du polystyrène

La monocouche de silane est ensuite recouverte, par *spin coating*, d'un film de PS-NH₂ de poids moléculaire M_N . Ce procédé consiste à déposer une solution de polymère dans un solvant volatil sur le substrat qui est mis en rotation à vitesse contrôlée. La rotation entraîne l'étalement de la solution sur le substrat formant un film liquide. L'évaporation du solvant et la force centrifuge amincissent ce film jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de solvant. La concentration initiale en polymère ainsi que la vitesse de rotation du substrat pilotent l'épaisseur du film de polymère résultant. Pour le greffage des chaînes de PS-NH₂, nous avons étalé une solution de concentration 15mg/mL à 2000 tours par minute formant un film d'environ 100 nm d'épaisseur. Le système est ensuite placé dans un four à vide à une température de 140°C afin de permettre aux groupements NH₂ de réagir avec les groupements epoxydes greffés à la surface du wafer. Le contrôle de la densité de greffage se fait de manière cinétique. Plus le temps de réaction entre le polymère fonctionnalisé et la surface réactive est important, plus le nombre de chaînes greffées par unité de surface sera important. Le substrat est ensuite rincé dans un bain de toluène sous agitation afin d'éliminer les chaînes non greffées. Après séchage sous vide, la brosse de polymère se présente sous la forme d'une

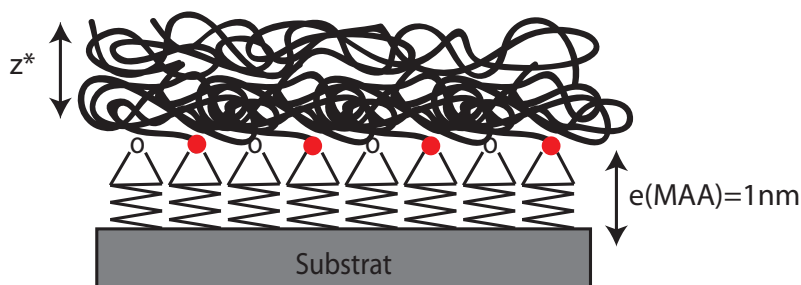


FIGURE 2.9 – Schéma d'une brosse de polymère exposée à l'air. Les points rouges correspondent aux points d'ancrage des chaînes.

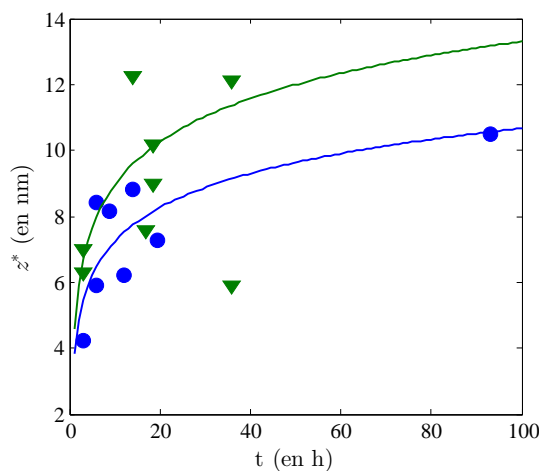


FIGURE 2.10 – Évolution de l'épaisseur greffée z^* de chaînes de polystyrène de poids moléculaire $M_N = 140$ kg/mol sur une monocouche auto assemblée en fonction du temps de recuit à (●) 120°C et (▼) 140°C

couche homogène de polystyrène d'épaisseur z^* dont toutes les chaînes sont ancrées de manière covalente par une extrémité sur le substrat (figure 2.9). Cette épaisseur mesurée par ellipsométrie nous permet de remonter à la densité de greffage adimensionnée par :

$$\Sigma = \frac{z^*}{Na} \quad (2.9)$$

Le suivi de l'épaisseur greffée en fonction du temps de recuit est représenté figure 2.10 pour deux températures de recuit (120°C et 140°C) et montre qu'un contrôle précis de la densité de greffage est délicat. Ceci est dû à la monocouche qui ne possède jamais une réactivité optimale. En effet les groupements epoxydes peuvent réagir avec les Si-OH du substrat activés bien que leur réactivité soit plus faible que celle des groupements éthoxy. Les epoxydes ayant réagi ne sont alors plus disponibles pour le greffage des chaînes de polystyrène.

L'homogénéité des surfaces synthétisées a été caractérisée par des mesures au microscope à force atomique (AFM). Un exemple est présenté figure 2.11. Les oscillations en surface observées sont dues au bruit de la mesure. L'AFM ne permet pas la mesure précise de si petites rugosités, mais elle permet d'observer la présence éventuelle d'imperfections telle que de gros îlots microniques

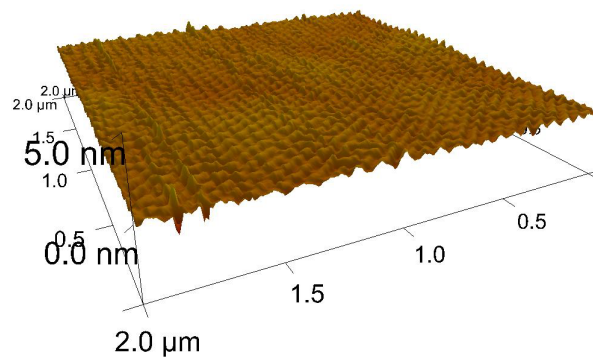


FIGURE 2.11 – Scan de microscope à force atomique d’une brosse de polystyrène. Les ondulations correspondent au bruit de l’appareil.

et de les caractériser. On déduit des analyses AFM que la rugosité des brosses synthétisées est inférieure à la limite mesurable par l’AFM soit environ 1nm RMS. La réflectivité de neutrons et de rayons X permettent quant à eux de mesurer de telles rugosités de surface. De plus, elle permet de mesurer la rugosité des interfaces enterrées, comme celle entre la monocouche de silanes et le polystyrène greffé. La figure 2.12 présente un spectre de réflectivité neutron sur une brosse de polystyrène exposée à l’air ainsi que le profil de longueurs de diffusion obtenu par ajustement des données expérimentales. On peut y observer les 4 interfaces mises en jeux dans ce système et mesurer leur rugosité quadratique moyenne (RMS). La RMS des interfaces par ordre croissant en z est ici :

- RMS(air/polystyrène)=5 Å±1
- RMS(polystyrène/MAA)=5 Å±1
- RMS(MAA/silice amorphe)=5 Å±1
- RMS(silice amorphe/silicium)=1 Å±1

Ces caractérisations ont permis en premier lieu de valider ce protocole de synthèse des brosses de polystyrène : il permet d’obtenir un état de surface sans défauts et une physico-chimie de surface bien contrôlée au moins à l’échelle globale de la couche.

2.4.4 Variante du protocole de greffage

Une autre technique de greffage de chaînes de PS-NH₂ développée par Swaminatha *et. al* [63] consiste à fonctionnaliser les wafers par greffage d’une fine couche de poly-(glycidyl methacrylate) (PGMA) dont la formule chimique est représentée figure 2.13. Un film de PGMA est déposé sur le substrat activé par UV-Ozone par spin coating d’une solution de PGMA dans le chloroforme (25mg/mL, 2000 tours par minute). L’échantillon est ensuite placé dans un four à vide à une température de 110°C pendant 90 min. Lors de cette étape, les groupements époxydes se lient au substrat par réaction avec les groupements silanol formant ainsi une pseudo brosse dense de PGMA. Après rinçage au chloroforme et séchage sous vide, les mesures ellipsométriques donnent une épaisseur de PGMA d’environ 10nm. Des fonctionnalités epoxydes à la surface n’ayant pas réagi avec le substrat sont donc disponibles comme points d’ancrage pour les chaînes de PS-NH₂. On tire avantage de la faible compatibilité entre le PGMA et le polystyrène afin d’avoir une interphase peu étendue. De plus, la sous-couche de PGMA formant une pseudo brosse dense, elle inhibe la pénétration des chaînes de polystyrène et leur contact avec la silice. Ce type de brosse a également été caractérisé par réflectivité de neutron. La figure 2.14 présente un résultat typique de cette

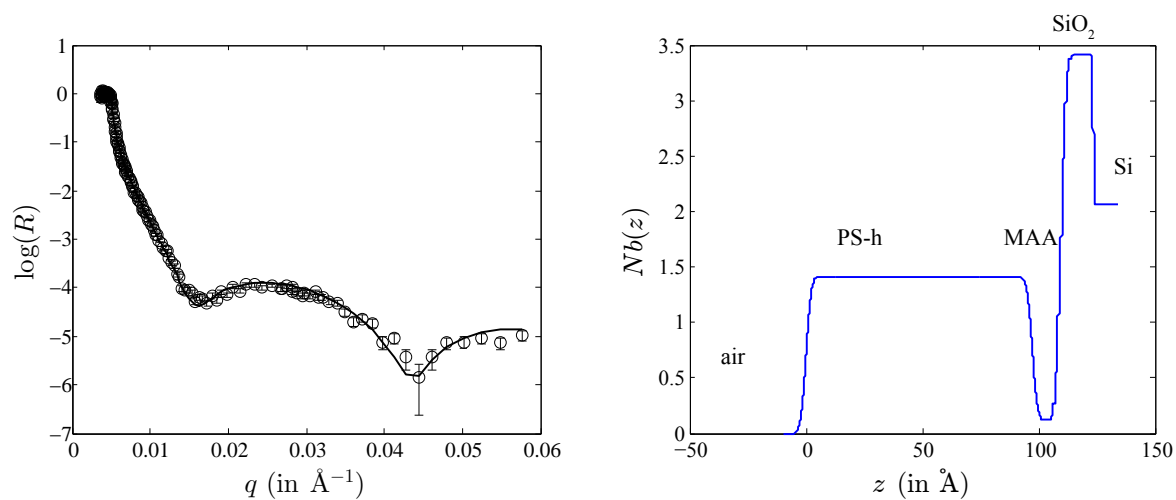


FIGURE 2.12 – (Gauche) : Spectre de réflectivité neutron pour une brosse de polystyrène ($M_N = 140\text{kg/mol}$) exposée à l'air (\circ) et ajustement des données ($—$).

(Droite) : profil de densité de longueur de diffusion $Nb(z)$ associée à l'ajustement. ($\chi^2 = 1.22$).

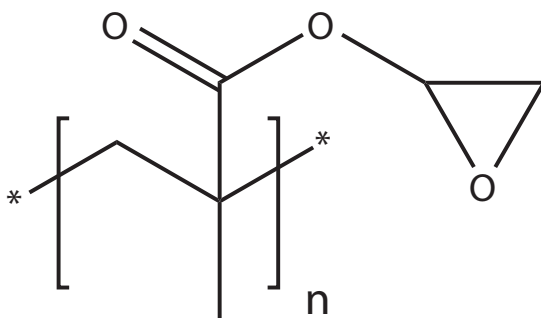


FIGURE 2.13 – Formule chimique du poly-(glycidyl methacrylate) (PGMA).

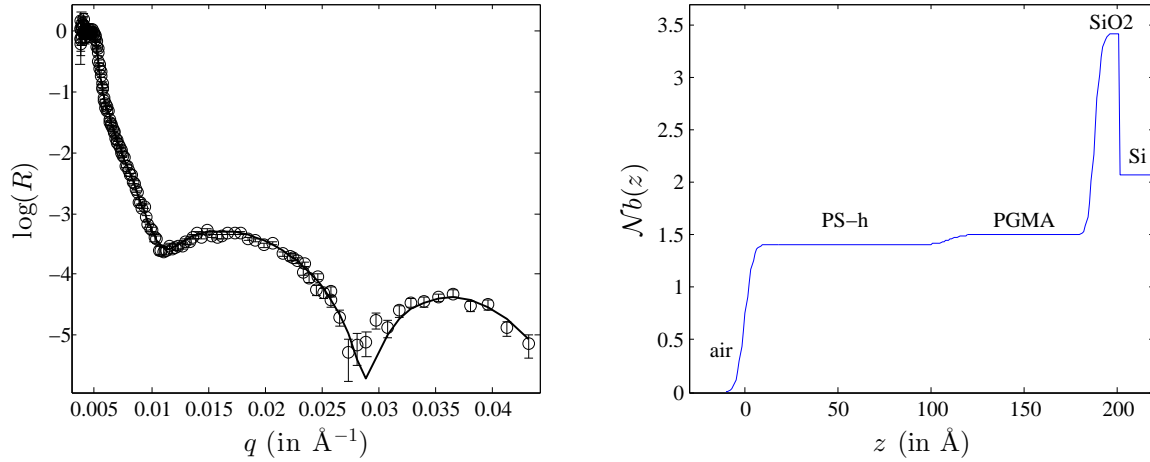


FIGURE 2.14 – (Gauche) : Spectre de réflectivité neutron pour une brosse de polystyrène ($M_N = 140\text{kg/mol}$) greffée sur une couche de PGMA, et exposée à l'air (\circ), et ajustement des données ($—$).

(Droite) : profil de densité de longueur de diffusion $N_b(z)$ associée à l'ajustement. ($\chi^2 = 1.22$).

caractérisation. On remarque que la rugosité des différentes interfaces mises en jeu est comparable au cas d'une fonctionnalisation par silanisation. Ces mesures nous renseignent sur la densité de longueur de diffusion cohérente du PGMA, $N_b(\text{PGMA}) = 1.5 \cdot 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$, qui est très proche de la DLDC du polystyrène protoné ($N_b(\text{PSH}) = 1.41 \cdot 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$). Cette faible différence d'indice rend la définition de l'interface des points d'ancrage moins aisée que pour les brosses fabriquées par silanisation de la surface. Bien que ce système PGMA-PS ne soit pas avantageux pour une étude précise de la dynamique de chaînes greffées en surface, sa fabrication est bien plus aisée que par le processus de silanisation des surfaces. Nous avons également caractérisé la cinétique de greffage de PS-NH₂ sur une sous-couche de PMGA. Les résultats sont présentés figure 2.15 et montrent une reproductibilité bien supérieure comparée au cas d'un greffage via une silanisation (figure 2.10). Cette reproductibilité reflète le fait que la couche d'ancrage en PGMA est de fabrication robuste : Elle possède toujours la même quantité de groupement epoxydes disponibles en surface, ce qui, nous l'avons vu, n'est pas le cas pour la couche silanisée. Le système PGMA-PS, bien que mal adapté pour la réflectivité de neutron, a l'avantage de pouvoir être mis en place rapidement pour des expériences à caractère plus « macroscopique » (friction, adhésion) et de pouvoir être développé sur de grandes surfaces (applications industrielles). Dans la suite de ce manuscrit, les brosses étudiées en réflectivité neutron seront toutes issues du protocole mettant en jeu l'étape de silanisation en phase vapeur.

2.5 Fabrication de brosses de PDMS bimodales

Afin d'étudier le glissement de solutions de polymère sur une surface greffée, nous avons fabriqué des brosses dites *bimodales*, c'est à dire comportant deux masses molaires de chaînes greffées M_1 et $M_2 > M_1$. Ceci est nécessaire, car, contrairement au cas du polystyrène qui n'a que peu d'interactions attractives avec la silice, le PDMS tend à s'absorber fortement sur la silice et de façon irréversible. Si l'on veut fabriquer une brosse de PDMS, il est donc indispensable de protéger la surface de silice afin de prévenir l'adsorption des chaînes de PDMS greffées. E. Durliat [17] a montré qu'une façon efficace de faire cette protection était de fabriquer une brosse bimodale, constituée de courtes chaînes densément greffées sur la surface, et de masse molaire inférieure

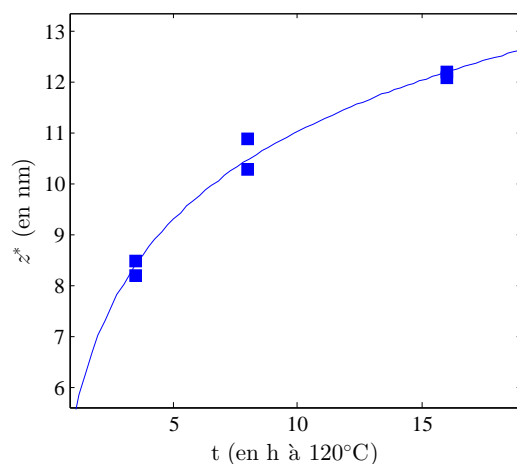


FIGURE 2.15 – (■) Évolution de l'épaisseur de PS-NH₂ ($M_N = 140\text{kg/mol}$) greffé sur une sous-couche de PGMA en fonction du temps de recuit à 120°C. La courbe pleine est un guide pour les yeux.

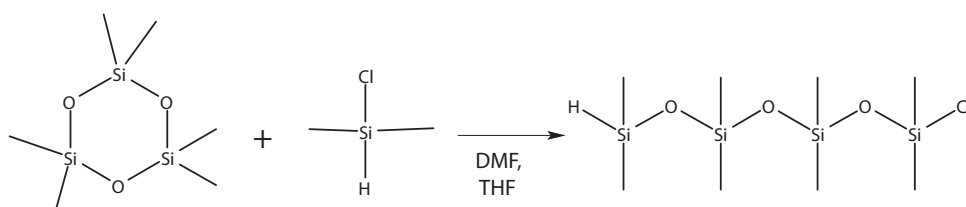


FIGURE 2.16 – Schéma de la synthèse du 1-hydrogène, 7-chloro, octaméthyltétrasiloxane

à la masse molaire entre enchevêtrements du PDMS, parmi lesquelles quelques longues chaînes constituant la brosse finale sont également greffées à la silice par l'une de leurs extrémités. Dans un premier temps, nous présentons le protocole de synthèse de ces surfaces afin d'introduire les notions qui justifient ce choix de système expérimental. Le substrat utilisé ici est une lame de silice d'épaisseur 5 mm de qualité Suprasil I, possédant une très faible rugosité par rapport à la taille d'un monomère ($\text{RMS} < 5 \text{ \AA}$). Le principe de greffage des brosses de PDMS développé par Folkers *et al.* est très semblable à celui présenté précédemment pour l'ancrage des chaînes de polystyrène. Il met en jeu une étape de silanisation en phase vapeur d'un oligomère fonctionnel du PDMS, le 1-hydrogène, 7-chloro, octaméthyltétrasiloxane. La deuxième étape consiste à greffer des chaînes PDMS fonctionnalisées en extrémité sur cette couche auto assemblée d'oligomères fonctionnels. Le silane utilisé n'étant pas disponible dans le commerce, nous avons dû le synthétiser.

2.5.1 Synthèse du 1-hydrogène, 7-chloro, octaméthyltétrasiloxane

Le mécanisme réactionnel permettant la synthèse de ce tétramère fonctionnalisé consiste à ouvrir un cycle de hexaméthylcyclotrisiloxane (D₃) par l'action du chlorodiméthylsilane dans le tétrahydrofur (THF) en présence de diméthylformamide (DMF) qui sert de catalyseur pour la réaction (figure 2.16). La synthèse étant très sensible à la l'humidité, elle demande un certain nombre de précautions à respecter de façon rigoureuse. Toute la verrerie est lavée dans un bain de mélange « piranha » et séchée une nuit dans une étuve à 250°C. Les différentes pièces du montage sont ensuite montées sous flux d'Argon sur une rampe à vide permettant de mettre le

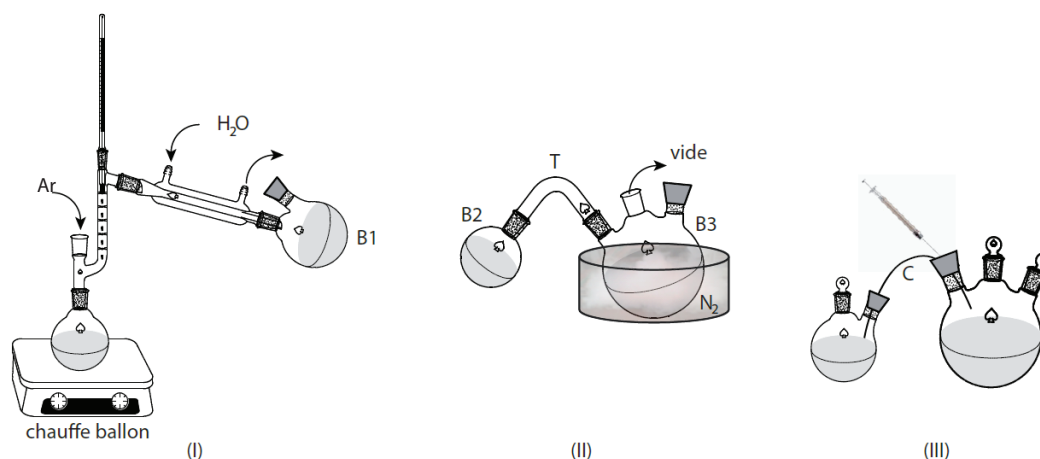


FIGURE 2.17 – Schéma des montages des principales étapes de la synthèse : (I) Montage à distillation. Le THF nécessaire à la synthèse est distillé dans un bicol fermé par un bouchon à jupe (B1). Il est ensuite canulé (C) dans le tricol de réaction (B3) au moment opportun. (II) Transfert du monomère D3 sec dans le tricol de réaction. Les deux ballons (B2 et B3) sont reliés par un coude (T). Le transfert du monomère se fait par sublimation sous vide du monomère séché avec du sodium dans le ballon (B2), vers le tricol de réaction (B3).

système immédiatement sous Argon afin que la vaisselle ne se réhydrate pas. Les solvants mis en jeux lors la synthèse sont séchés sur des copeaux de sodium fraîchement coupés en présence de benzophénone qui sert d'indicateur d'humidité. Lorsque la couleur de la solution passe de jaune à bleue, le solvant est sec. La synthèse de l'oligomère se déroule ensuite en trois étapes dont les montages expérimentaux sont représentés figure 2.17 :

Étape 1 : 14 g de D₃ sont mis dans un bicol (B2) ainsi que des copeaux de sodium fraîchement coupés. Le bicol est ensuite chauffé à l'aide d'un pistolet thermique afin de liquéfier le D₃ et de le sécher grâce à l'action du sodium. On laisse ensuite le bicol refroidir tout en le mettant en légère rotation afin de le recristalliser en une fine couche présentant la plus grande surface possible sur les parois.

Étape 2 : Le tricol de réaction est relié par une pièce de verrerie en forme de coude au bicol contenant le D₃ et les deux ballons sont mis sous vide. Lors de cette étape, le D₃ se sublime très peu vers la pompe du fait du fort refroidissement. Une fois que la pression du montage atteint environ 5×10^{-2} mbar, les deux ballons sont laissés sous vide et isolés de la rampe. Le bain d'azote liquide est placé sous le tricol de réaction et l'on chauffe très légèrement (avec le contact des mains) le D₃ ce qui entraîne sa sublimation sur les parois du tricol de réaction. À la fin du transfert, on repasse sous atmosphère d'Argon.

Étape 3 : Le THF sec est distillé sous flux d'Argon puis conservé toujours sous flux d'Argon dans un bicol B1 fermé par un septum en silicone. Il est ensuite canulé dans le tricol (100mL). On ajoute ensuite 10.4 mL de chlorodiméthylsilane et 0.8 mL de DMF par injection à travers une jupe en silicone. Le tout est laissé sous agitation à température ambiante pendant la nuit pour laisser le temps à la réaction de se dérouler.

Étape 4 : Le contenu du ballon est ensuite distillé afin d'éliminer le solvant et les réactifs restants. Cette distillation se déroule en deux étapes. Lors de la première étape, la colonne de distillation est mise sous vide. Cette étape permet de récupérer le D₃, la DMF, le chlorodime-

thylsilane et le THF. Une fois cette étape terminée, on chauffe le ballon de distillation à une température de 100°C. Le produit de la réaction passe alors dans la colonne de distillation et est récupéré dans un ballon qui sera mis sous atmosphère d'Argon et conservé dans un environnement rigoureusement sec.

Caractérisation par RMN de l'oligomère Si-H terminé

La structure chimique du produit synthétisé et sa pureté sont ensuite caractérisées par résonance magnétique nucléaire du proton ^1H dans du chloroforme deutéré. La figure 2.19 représente le spectre obtenu pour l'oligomère Si-H terminé, que nous avons synthétisé. Chaque pic correspond à l'un des protons de la molécule. La position des pics est donc contrôlée par la position des protons correspondants dans la formule chimique de l'oligomère, identifiés sur la figure 2.18. Le septuplet

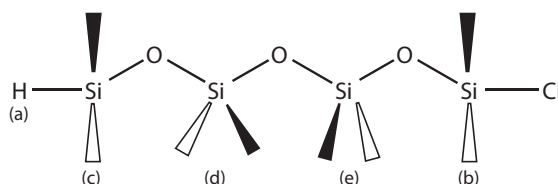


FIGURE 2.18 – Identification des protons de l'oligomère Si-H terminé.

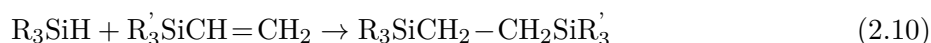
obtenu à 4,7 ppm correspond au proton de la fonction hydrogénosilane ((a) figure 2.18) et les pics situés autour de 0 ppm correspondent quant à eux, aux 18 protons des groupements méthyle de l'oligomère ((b) 0,44 ppm, (c) 0,18 ppm, (d) 0,11 ppm et (e) 0,07 ppm). La présence du septuplet et l'absence des pics caractéristiques des produits qui peuvent polluer le produit de la réaction (1,5496 ppm pour le D3, 3,727 ppm et 1,841 ppm pour le THF, et 8,019 ppm, 2,97 ppm et 2,88 ppm pour la DMF), ainsi que l'intégration des aires sous les pics permettent d'estimer la pureté du produit, qui garantit la terminaison Si-H réactive.

2.5.2 Silanisation des lames de verre

Le nettoyage et la régénération des groupements silanol de surface se fait également par traitement UV-Ozone pendant 1h. Le substrat actif ainsi qu'un wafer de silicium de contrôle sont fonctionnalisés par silanisation en phase vapeur du 1-hydrogène, 7-chloro, octaméthyltetrasiloxane possédant une extrémité SiH et une extrémité SiCl. Sa réaction sur la silice propre forme une monocouche dense d'épaisseur 15 Å environ par hydrolyse des SiCl, puis condensation avec les silanols en surface. La présence des extrémités SiH en surface abaisse fortement l'énergie (surface hydrophobe) et empêche l'adsorption du PDMS tant que les SiH ne se sont pas retransformés en SiOH. C'est à cause de cette possible retransformation qu'il faut fabriquer des couches greffées bimodales. Après 7 heures de réaction, le substrat est rincé au toluène puis à l'éthanol et séché sous vide. L'épaisseur de la monocouche obtenue sur le wafer de contrôle est alors contrôlée par ellipsométrie.

2.5.3 Fabrication d'une couche greffée

L'étape suivante consiste en un greffage de PDMS mono-vinyl terminé par hydrosilisation catalysée par le platine de Karstedt :



où l'abréviation R3 correspond à l'oligomère greffé et R'3 correspond à une chaîne de PDMS. Ces polymères fonctionnalisés ne sont également pas disponibles dans le commerce et ont été synthétisés

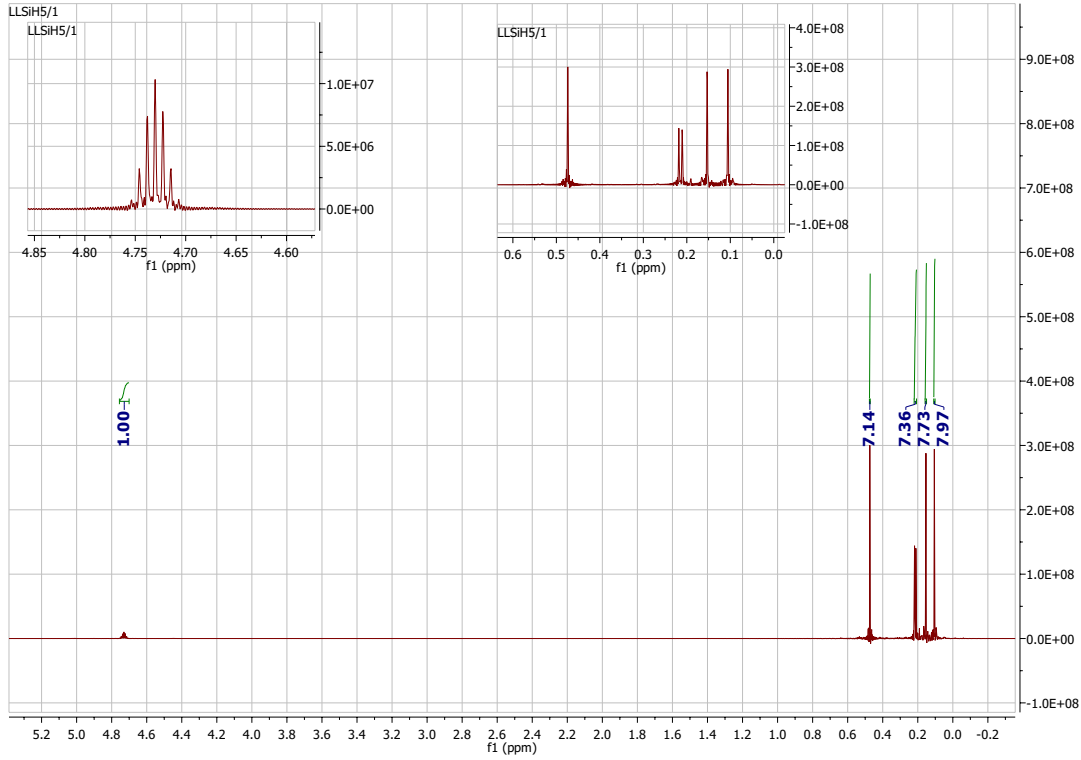


FIGURE 2.19 – Spectre RMN de l'oligomère Si-H terminé. Le septuplet présent à 4,7 ppm correspond au H de la fonction hydrogénosilane tandis que les pics présents près du 0 ppm correspondent aux H des groupements méthyles de chaque silicium

par Celine Cohen [64] au laboratoire. En pratique, on prépare un mélange de deux fondus de PDMS de masses moléculaires respectives M_1 et M_2 ($M_1 < M_2$) dont la fraction volumique en chaînes courtes est notée ϕ_1 . Ce mélange est ensuite dilué dans de l'octane contenant 20ppm de platine de Karstedt afin d'avoir 10^{-4} moles de platine par gramme de vinyle, ces proportions permettant d'optimiser la catalyse de la réaction d'hydrosilisation [65]. La solution est ensuite déposée sur le substrat puis placée dans un four à 110°C pendant 12 heures. Lors de cette étape, l'octane présent dans la solution s'évapore rapidement, et c'est un fondu de PDMS qui reste sur la surface pendant le temps de réaction. L'évaporation totale de l'octane permet de greffer les chaînes de manière dense. Le substrat est ensuite rincé dans un bain de toluène et sous agitation pendant 2 heures, puis séché sous flux d'azote et sous vide. Emmanuel Durliat a étudié l'épaisseur à sec totale de la couche greffée z^* en fonction de la fraction volumique en chaînes courtes ϕ_1 (figure 2.20) [17]. Lors du processus de greffage, les chaînes courtes se greffent plus rapidement du fait de leur plus grande mobilité laissant moins de sites de greffage disponibles pour les chaînes longues. Si M_1 et M_2 sont du même ordre grandeur les cinétiques de greffage des deux chaînes sont du même ordre de grandeur et z^* varie linéairement avec ϕ_1 :

$$\begin{aligned} z^* &= a(\Sigma_1 N_1 + \Sigma_2 N_2) \\ &= a(\phi_1 \sqrt{N_1} + (1 - \phi_1) \sqrt{N_2}) \end{aligned} \quad (2.11)$$

où Σ_i et N_i sont respectivement la densité de greffage et l'indice de polymérisation du fondu de masse M_i . Si M_1 et M_2 sont très différents, la dépendance linéaire en ϕ_1 de z^* ne tient plus. Le contrôle de la densité de greffage se fait alors de manière empirique et est vérifié à partir de la mesure des épaisseurs à sec des couches greffées par ellipsométrie. La densité de greffage en chaînes longues Σ_2 (notée Σ à partir de maintenant) peut se calculer en supposant que les chaînes courtes

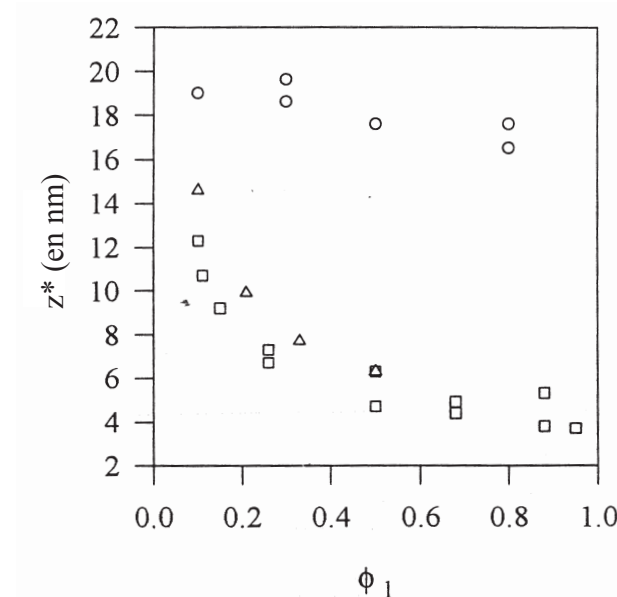


FIGURE 2.20 – Épaisseur à sec z^* de couches greffées à partir d'un mélange de deux fondus de masses moléculaires M_1 et $M_2 > M_1$ en fonction de la fraction volumique ϕ_1 des chaînes courtes. (○) $M_1 = 55$ et $M_2 = 96$ kg/mol, (Δ) $M_1 = 5$ et $M_2 = 170$ kg/mol, (\square) $M_1 = 5$ et $M_2 = 96$ kg/mol. Figure issue de [17]

ont atteint leur densité de greffage maximale accessible par « grafting to » $\Sigma_1 = 1/\sqrt{N_1}$:

$$\Sigma = \frac{z^* - a\sqrt{N_1}}{aN_2} \quad (2.12)$$

Avantage de l'utilisation de brosses bimodales

Ce type de surface permet de limiter l'adsorption du PDMS sur les SiOH présents en surface qui sont issus de l'hydrolyse des SiH libres. En choisissant, des chaînes courtes de masse inférieure à la masse entre enchevêtrements M_e , la couche dense de chaînes courtes au voisinage de la surface va repousser les chaînes longues de la surface. M_1 étant inférieur à la masse entre enchevêtrements, le tapis dense de chaînes courtes ne contribue à la transmission des contraintes de friction sur le substrat qu'à travers une friction de type monomère/monomère, comme cela a été vérifié par Emmanuel Durliat [17].

Première partie

Résultats sur la dynamique et la conformation de chaînes greffées par réflectivité de neutrons

Introduction

Nous avons vu dans le chapitre 1 que les propriétés de friction des brosses de polymère sont étroitement liées à la capacité de pénétration des chaînes greffées dans le matériau situé au-dessus d'elles ainsi qu'à leur dynamique propre. Concernant l'adhésion, C. Tardivat [66] a étudié l'adhésion entre un élastomère et une brosse de polymère par des tests JKR [67]. Les résultats de cette étude présentés figure 21 montre que l'augmentation de l'énergie d'adhésion de ces interfaces ne se fait pas de manière instantanée et que la cinétique de montée en adhésion dépend fortement des paramètres moléculaires (taux de réticulation de l'élastomère en particulier). Plus précisément, elle a montré que l'énergie d'adhésion, mesurée à la séparation de la sphère et du plan augmente avec la densité de greffage des chaînes de surface avant de passer par un maximum, puis décroît avant de chuter à zéro pour de fortes densités de greffage. Le modèle théorique proposé par T. Vilmin et E. Raphaël permet de bien rendre compte de cette dépendance en densité de greffage et montre que la chute d'adhésion pour de grandes densités de greffage est due à une diminution de la pénétration des chaînes greffées dans l'élastomère [39]. Ces expériences montrent bien ici que la conformation et la dynamique de chaînes greffées jouent un rôle important sur l'adhésion, comme elles jouent un rôle dans la friction (et en particulier le glissement). En fait, si dans le chapitre 1, nous avons vu que la présence de chaînes ancrées en surface modifie de façon non linéaire l'écoulement de fondu de polymère et que des modèles théoriques supposent que la transition de glissement observée expérimentalement est due à un découplage entre les chaînes greffées et le fondu, il n'existe à ce jour aucune mise en évidence expérimentale directe de cette expulsion. Ceci a constitué la motivation d'une partie de mon travail de thèse. Dans cette première partie, nous avons étudié

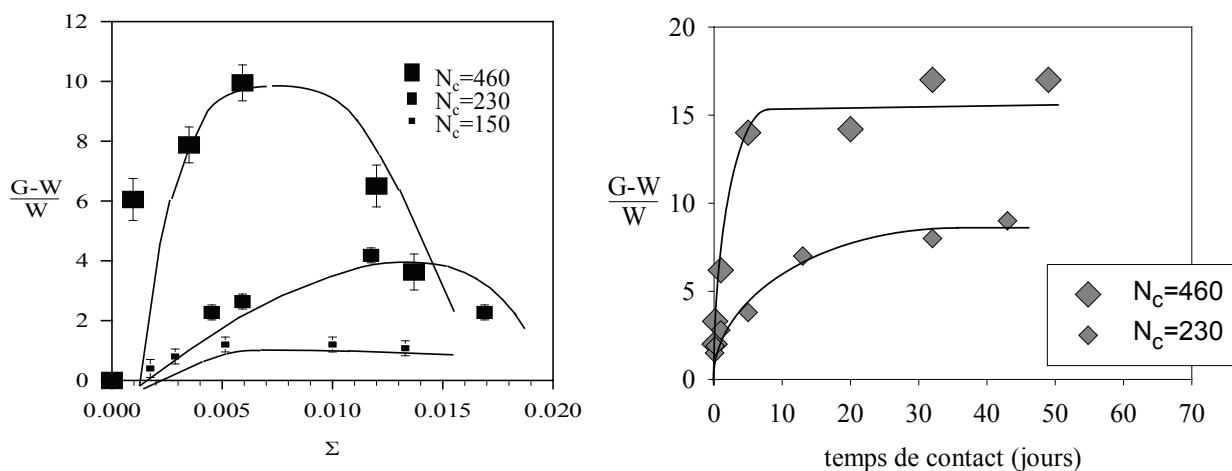


FIGURE 21 – Promotion d'adhésion entre une brosse de PDMS ($M_N = 170$ kg/mol) et un élastomère de PDMS de masse molaire entre points de réticulation N_c en fonction de la densité de greffage adimensionnée Σ (Gauche) et du temps de contact (Droite).

conformation et de la dynamique de brosses de polymère immergées dans un fondu dans différentes

situations. Nous avons utilisé la réflectivité de neutrons afin de sonder à l'échelle moléculaire le degré d'interpénétration et la cinétique de relaxation entre des chaînes greffées de polystyrène hydrogéné et un fondu de polystyrène deutéré lorsque ces chaînes sont écartées de leur conformation d'équilibre par différents processus. Dans un premier chapitre, nous présenterons le principe de la réflectivité neutrons et les méthodes d'analyse que nous avons développées. Le second chapitre présente les mesures obtenues concernant la cinétique d'interdigitation entre une brosse et un fondu. Différentes modélisations des mesures seront présentées qui concernent à la fois les valeurs d'interdigitation à l'équilibre mesurées ainsi que la valeur du temps caractéristique d'interdigitation. Le troisième chapitre sera consacré à l'étude de la conformation de chaînes greffées lorsque le fondu, avec lequel elles sont en contact, est cisailé. Nous présenterons le dispositif expérimental permettant d'exercer un cisaillement et les résultats obtenus par réflectivité de neutrons. Finalement, dans le dernier chapitre de cette partie, nous avons étudié l'influence du confinement d'un système brosse/fondu sur la conformation et la cinétique de relaxation de chaînes greffées.

Chapitre I.1

La réflectivité de neutrons

Dès sa découverte en 1932 par Chadwick [68], le grand pouvoir de pénétration du neutron, ainsi que sa forte interaction avec l'hydrogène furent observés. C'est ensuite en 1946 que les propriétés de cette particule furent utilisées afin d'étudier la structure intime de la matière grâce à deux grandes techniques : la diffraction neutronique dont la première expérience fut réalisée par Wollan et la réflectivité de neutrons initiée par Fermi et Zimm. Cette dernière technique permet de sonder la composition d'une interface avec une grande précision et de manière non destructive dès que les matériaux en regard présentent un contraste dans leur interaction avec les neutrons. Dans ce chapitre, nous décrirons le principe de la réflectivité de neutrons afin de dégager en quoi cette technique expérimentale est bien adaptée à l'étude d'interfaces polymères. L'étape la plus difficile dans ces expériences réside dans l'analyse des données expérimentales, c'est pourquoi une attention particulière sera apportée sur les méthodes d'analyse que nous avons développées.

I.1.1 Principe de la réflectivité de neutrons

La réflectivité de neutrons consiste à envoyer un faisceau de neutrons collimaté sur une surface avec un certain angle d'incidence et à mesurer la réflectivité de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde des neutrons. L'intensité du faisceau réfléchi étant influencée par les interactions neutrons-matière, il est possible de remonter à l'évolution du potentiel d'interaction dans la direction normale à la surface.

I.1.1.1 Interactions neutrons-matière et calcul de l'indice :

La première spécificité de la réflectivité de neutrons concerne l'interaction neutron-matière. Les principales interactions sont l'interaction forte avec les noyaux atomiques et l'interaction magnétique avec les moments présents. Ce chapitre ne traitera que de l'interaction noyaux-neutrons. Cette interaction est décrite par le pseudo-potentiel de Fermi $V_F(\vec{r})$ qui considère une interaction ponctuelle entre les noyaux et le neutron. Le potentiel résultant est donc la somme de toutes les contributions des atomes environnants :

$$V_F(\vec{r}) = \left(\frac{2\pi \hbar^2}{m} \right) \sum_i b_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (\text{I.1.1})$$

où $\delta(\vec{r})$ est la fonction de Dirac, les \vec{r}_i correspondent aux positions des noyaux et b_i est la longueur de diffusion cohérente qui décrit l'interaction entre le neutron et un noyau spécifique. Cette longueur de diffusion peut être complexe, sa partie imaginaire rendant compte de l'absorption que nous négligerons par la suite. Dans le cas d'un milieu matériel dense et homogène, ce potentiel peut être

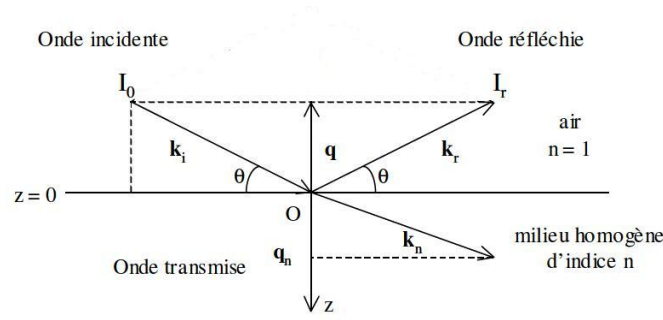


FIGURE I.1.1 – Schéma de la réflexion d'un faisceau de neutrons sur une surface plane.

approximé par une constante dépendant du nombre d'atomes par unité de volume \mathcal{N} et de b :

$$V_F = \left(\frac{2\pi \hbar^2}{m} \right) \mathcal{N} b \quad (\text{I.1.2})$$

Ce potentiel d'interaction a pour effet de diffuser les neutrons de manière plus ou moins efficace selon la densité du milieu et la valeur de la longueur de diffusion cohérente. La longueur de diffusion cohérente ne dépend que de la structure du noyau atomique considéré et varie donc d'un isotope à l'autre.

I.1.1.2 Calcul de l'indice de réfraction « neutronique »

On considère un faisceau incident de neutrons thermiques¹ se réfléchissant à l'interface plane entre le vide et un milieu matériel semi infini avec un angle θ (figure I.1.1). On associe au neutron une longueur d'onde λ la longueur d'onde de Broglie $\lambda = h/mv$ avec m est la masse d'un neutron, ainsi qu'un vecteur d'onde \vec{k} :

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{u}$$

où \vec{u} est un vecteur normé désignant la direction de propagation du faisceau incident.

Le faisceau de neutrons peut être décrit grâce au formalisme de la mécanique quantique par une fonction d'onde $\psi(\vec{r})$ vérifiant l'équation de Schrödinger (équation I.1.3).

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + [E - V_F(\vec{r})] \psi = 0 \quad (\text{I.1.3})$$

où E est l'énergie du neutron. En considérant que le milieu est invariant par toutes translations dans le plan (x, y), on peut écrire la fonction d'onde décrivant le faisceau comme une fonction d'onde plane :

$$\psi(\vec{r}) = e^{i(k_x x + k_y y)} \psi_z(z) \quad (\text{I.1.4})$$

où k_x et k_y sont les projections respectives du vecteur d'onde \vec{k} sur les axes x et y respectivement. La fonction $\psi_z(z)$ est alors solution de l'équation différentielle :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dz^2} + [E_z - V_F] \psi = 0 \quad (\text{I.1.5})$$

où $E_z = E - \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2)$ La solution générale de cette équation est donnée par la superposition de deux ondes planes correspondant aux faisceaux transmis et réfléchi :

$$\psi(\vec{r}) = \begin{cases} A e^{iq_0 z} + B e^{-iq_0 z} & \forall z \geq 0 \\ C e^{iq_1 z} & \forall z < 0 \end{cases} \quad (\text{I.1.6})$$

1. Les neutrons thermiques ont une vitesse de propagation inférieure à 2190 m/s. Ils sont produits par ralentissement des neutrons *rapides* produits lors du processus de fission nucléaire en les laissant se propager dans un modérateur de neutrons. Dans les réacteurs, on utilise typiquement de l'eau lourde, de l'eau légère ou du graphite.

où $q_0 = \frac{2\pi \sin(\theta)}{\lambda}$ et q_1 sont les projections du vecteur d'onde \vec{k} sur la normale à l'interface dans le vide et dans le milieu matériel. Ces deux quantités vérifient la condition de continuité de l'énergie du système et sont donc reliées entre elles par :

$$q_1^2 = q_0^2 - 4\pi \mathcal{N}b \quad (\text{I.1.7})$$

À partir de l'équation I.1.7, on peut exprimer l'indice de réfraction du milieu matériel défini comme le rapport des vecteurs d'ondes dans le matériau et dans le vide :

$$n^2 = \frac{q_1^2}{q_0^2} = 1 - \frac{\lambda^2}{\pi} \mathcal{N}b \quad (\text{I.1.8})$$

Cet indice *neutronique* dépend uniquement du paramètre $\mathcal{N}b$ que l'on nomme densité de longueur de diffusion cohérente (DLDC). Cette DLDC peut être positive ou négative selon l'interaction noyau/neutron. En outre, elle varie d'un isotope à l'autre comme pour l'hydrogène et le deutérium. Cette propriété constitue l'intérêt majeur de la réflectivité de neutron pour l'étude des interfaces polymères, car elle permet d'obtenir du contraste entre des polymères deutérés et des polymères hydrogénés, par ailleurs de même nature chimique. Il devient ainsi possible par exemple de distinguer les monomères appartenant à des chaînes greffées en surface des monomères des chaînes de volume, sans affecter par ailleurs de façon importante les autres propriétés du système. En effet, les interactions entre molécules organiques étant en très grande partie d'origine électronique, le paramètre de Flory n'est quasiment pas affecté par le remplacement de l'hydrogène par du deutérium. Cette propriété a été utilisée pour observer l'interdiffusion d'un fondu de polymère hydrogéné dans un fondu deutéré sans ajouter de contribution enthalpique au processus.

I.1.1.3 Expression du coefficient de réflectivité

L'expression de l'indice de réfraction (équation I.1.8) permet d'utiliser tout le formalisme de la réflectivité optique pour calculer la réflectivité neutronique, et entre autres, la loi de Snell-Descartes. On montre ainsi aisément qu'il existe un angle d'incidence critique θ_c au-dessous duquel le faisceau est totalement réfléchi si l'indice du milieu 2 est plus petit que celui du milieu 1 :

$$\sin(\theta_c) = \sqrt{\frac{\mathcal{N}b_2 - \mathcal{N}b_1}{\pi}} \lambda \quad (\text{I.1.9})$$

Pour une interface parfaitement plane entre deux milieux homogènes, le coefficient de réflectivité en amplitude complexe de Fresnel n'est autre que le rapport de l'amplitude de l'onde réfléchie B et de l'onde incidente A : $r_F = B/A$. La détermination de ces amplitudes complexes s'obtient par la condition de continuité de ψ et ψ' à l'interface $z = 0$ et donne :

$$r_F = \frac{q_0 - q_1}{q_0 + q_1} \quad (\text{I.1.10})$$

Le coefficient de réflexion de Fresnel R_F mesuré est quant à lui le rapport des intensités et s'obtient directement par :

$$R_F = |r_f|^2 \quad (\text{I.1.11})$$

I.1.2 Calcul du coefficient de réflexion pour un milieu matériel stratifié

Pour beaucoup de systèmes étudiés par réflectivité de neutrons, l'indice du milieu varie suivant z . Dans tous les cas, la relation liant $R(q)$ et $\mathcal{N}b(z)$ n'est pas inversible, car l'information de la

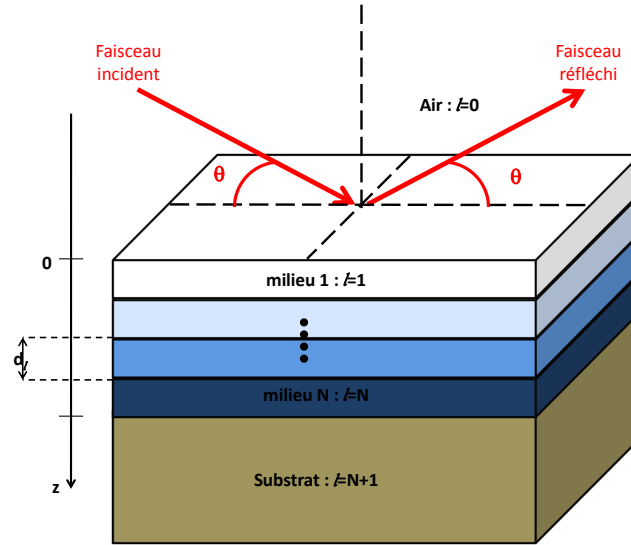


FIGURE I.1.2 – Représentation schématique de la réflexion de neutron sur un milieu stratifié.

phase disparaît dans la mesure de l'intensité du faisceau réfléchi. Il n'y a donc pas équivalence entre un profil de densité de longueur de diffusion et une courbe de réflectivité donnée. On remplace le profil $Nb(z)$ par une succession de N_c couches d'indice constant $\mathcal{N}b_l$ ($l = 0..N_c$) (voir figure I.1.2). Les couches d'épaisseur finie d_l donnent lieu à des phénomènes d'interférences entre les ondes transmises et réfléchies. Pour chaque interface entre les couches $l-1$ et l , le coefficient de réflectivité complexe de Fresnel $r_{l-1/l}$ est donnée par l'équation I.1.12 :

$$r_{l-1/l} = \frac{q_{l-1} - q_l}{q_{l-1} + q_l} \quad (\text{I.1.12})$$

En prenant en compte les interférences avec les ondes réfléchies aux interfaces sous-jacentes, on peut calculer le coefficient de réflectivité complexe pour la l -ième interface $\tilde{r}_{l-1/l}$ donné par l'équation I.1.13. La valeur initiale de cette suite définie par récurrence est celle à l'interface entre le milieu stratifié et le substrat qui est donné par l'équation I.1.12 pour $l = N_c + 1$

$$\tilde{r}_{l-1/l} = \frac{r_{l-1/l} + \tilde{r}_{l/l+1} e^{-2i q_l d_l}}{1 + r_{l-1/l} \tilde{r}_{l/l+1} e^{-2i q_l d_l}} \quad \text{et} \quad \tilde{r}_{N_c/N_c+1} = r_{N_c/N_c+1} = \frac{q_{N_c} - q_{N_c+1}}{q_{N_c} + q_{N_c+1}} \quad (\text{I.1.13})$$

Afin de déterminer chaque \tilde{r} , il faut en premier lieu calculer la valeur des vecteurs d'ondes q_l dans chaque couche par récurrence grâce à l'équation I.1.14 :

$$q_{l+1} = \sqrt{q_l^2 - 4\pi(\mathcal{N}b_l - \mathcal{N}b_0)} \quad (\text{I.1.14})$$

On décrémente ainsi l de N_c à 0 jusqu'à la première interface (Algorithme de Parrat) et le coefficient de réflexion de la multicouche est alors donnée par : $R(q) = |\tilde{r}_{0/1}|^2$

I.1.3 les montages expérimentaux

Nous avons utilisé deux réflectomètres situés au Laboratoire Léon Brillouin du CEA Saclay. Le réflectomètre EROS qui fonctionne en temps de vol et PRISM qui est un réflectomètre $\theta/2\theta$. Ces deux réflectomètres utilisent un faisceau de neutrons thermiques produits par le réacteur nucléaire Orphée dont les longueurs d'onde sont comprises entre 4 et 25 Å. Une brève description de leur principe de fonctionnement sera présentée ici afin de définir leur résolution expérimentale, cette dernière étant importante pour obtenir une bonne analyse des données recueillies.

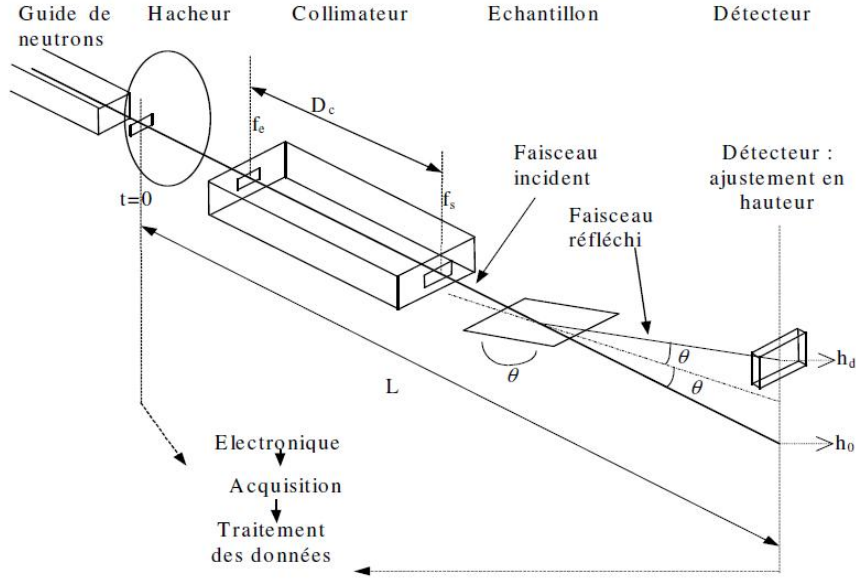


FIGURE I.1.3 – Schéma du réflectomètre EROS

I.1.3.1 Le réflectomètre en temps de vol EROS

Sur le réflectomètre EROS, représenté figure I.1.3, le faisceau de neutrons passe à travers un hacheur qui envoie une bouffée de neutrons pendant un temps $\Delta t = 340 \mu s$ à travers un collimateur composé de deux fentes distantes de D_c . Les neutrons présents dans cette bouffée possèdent différentes longueurs d'onde, et donc différentes vitesses. Le détecteur à He^3 détecte l'arrivée successive des neutrons de différentes vitesses dans un compteur multicanal. On accède alors à la longueur d'onde des neutrons qui est donnée par $\lambda = \frac{h}{mL} t$ où h est la constante de Planck, L la distance entre le hacheur et le détecteur ($L = 7m$ sur EROS) et t le temps de vol du neutron considéré. La résolution temporelle d'acquisition est de $200 \mu s$, ce qui permet une résolution en longueur d'onde $\delta\lambda = \frac{h}{mL} \Delta t \simeq 0,1 \text{ \AA}$.

Du fait de la collimation, le faisceau incident diverge légèrement. Cette divergence est contrôlée par l'ouverture des fentes d'entrée et de sortie du collimateur f_e et f_s . La divergence de faisceau $\delta\theta$ est donnée par la formule $\tan(\delta\theta) = \frac{(f_e + f_s)}{2D_c}$. Sur EROS la résolution angulaire obtenue est $\delta\theta = 0,05^\circ$. La divergence a pour effet de modifier la réflectivité mesurée mais on peut introduire cet effet dans le calcul théorique de la réflectivité en convoluant la valeur calculée sans divergence de faisceau R avec une fonction donnée par l'appareil $f(\theta, \delta\theta)$ qui est une fonction triangle centrée en 0 de largeur $2\delta\theta$ normalisée à 1 (voir figure I.1.4). La valeur réelle de la réflectivité $R_{\delta\theta}$ peut être calculée par l'équation I.1.15.

$$R_{\delta\theta} = \int R \left(k \frac{\sin(\theta)}{\sin(\theta_0)} \right) f(\theta - \theta_0, \delta\theta) d\theta \quad (I.1.15)$$

où θ_0 est l'angle d'incidence du faisceau de neutrons.

En plus de la résolution d'acquisition en longueurs d'onde et de la divergence du faisceau, il faut tenir en compte de la chute des neutrons sous leur propre poids. Sur la distance entre l'échantillon et le détecteur, cette chute n'est pas négligeable et ajoute une erreur sur la détermination de l'angle d'incidence et de la longueur d'onde. Cependant, ce phénomène peut être compensé grâce un calcul de balistique classique en tenant compte de la distance entre l'échantillon et le détecteur.

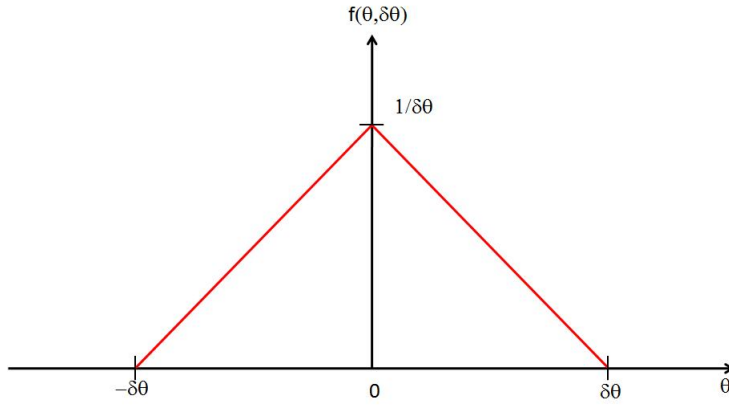


FIGURE I.1.4 – Représentation de la fonction f introduisant la divergence du faisceau incident

I.1.3.2 Le réflectomètre $\theta/2\theta$ PRISM

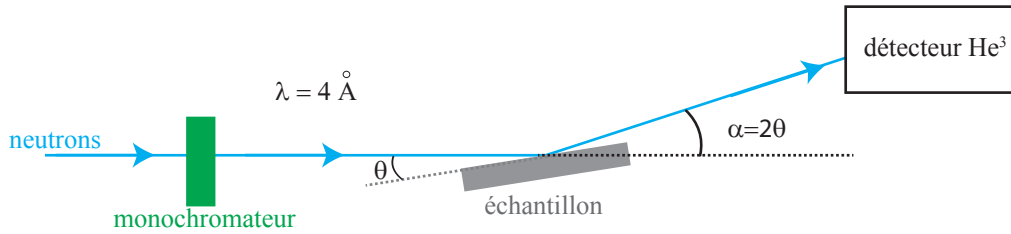


FIGURE I.1.5 – Schéma du réflectomètre $\theta/2\theta$ PRISM. Le Faisceau de neutrons passe à travers un monochromateur sélectionnant une longueur d'onde spécifique $\lambda = 4 \text{ \AA}$. L'intensité du faisceau réfléchi est ensuite mesurée par un détecteur à He^3 .

Le deuxième réflectomètre utilisé au Laboratoire Léon Brillouin, représenté schématiquement sur la figure I.1.5, permet également de mesurer la réflectivité de nos échantillons mais possède un principe de fonctionnement légèrement différent. Un faisceau de neutrons collimaté passe à travers un monochromateur qui sélectionne les neutrons ayant une longueur d'onde $\lambda = 4 \text{ \AA}$ ($d\lambda/\lambda = 0.05$). Le faisceau monochromatique arrive ensuite avec un angle θ sur l'échantillon. La partie de faisceau incident ayant été réfléchi par l'échantillon est collectée par un détecteur à He^3 afin de mesurer son intensité. Afin de mesurer la réflectivité pour plusieurs vecteurs d'onde incidents, l'échantillon est tourné à l'aide d'un goniomètre et le détecteur est déplacé afin de toujours se trouver en condition de réflexion spéculaire. Cette condition implique que l'angle entre le bras du détecteur et le faisceau incident α soit le double de l'angle entre le faisceau incident et l'échantillon : $\alpha = 2\theta$. Pour chaque angle θ , on peut régler le temps d'exposition afin d'obtenir une détermination de R avec une précision d'autant plus grande que ce temps est long.

I.1.4 Détermination du profil de densité

Le calcul du signal de réflectivité $R(q)$ peut se faire de manière directe à partir de la seule donnée du profil de densités de longueurs de diffusion cohérente $\mathcal{N}b(z)$ et de la résolution expérimentale du montage utilisé. Cependant, la détermination de $\mathcal{N}b(z)$ à partir des données de réflectivité est beaucoup plus délicate. En effet, la réflectivité de neutrons mesurant un rapport d'intensité, ne donne aucune information sur la différence de phase entre faisceau incident et faisceau réfléchi.

Par conséquent, la relation entre le profil de DLDC et la réflectivité n'est pas inversible. Il existe donc pour une courbe $R(q)$ donnée un grand nombre de profils correspondants. Puisqu'il n'y n'existe pas de relation univoque entre ces deux grandeurs, il est nécessaire de postuler une forme de profil physiquement plausible et d'en ajuster les différents paramètres pour que la réflectivité calculée s'approche le plus des données expérimentales. La détermination de $\mathcal{N}b(z)$ est la partie la plus délicate lors des études de réflectivité de neutrons. La difficulté dépend notamment du type de système étudié. Moins les variations du profil seront franches, moins le spectre de réflectivité possèdera des oscillations marquées, ce qui entraînera une inversion des données moins aisée. Par la suite, nous considérerons le cas d'un mélange binaire composé de deux espèces de DLDC respectives $\mathcal{N}b_1$ et $\mathcal{N}b_2$ qui correspondent dans notre étude au polystyrène protoné et deutéré ($\mathcal{N}b_1(\text{PS} - \text{h}) = 1.41 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, $\mathcal{N}b_2(\text{PS} - \text{d}) = 6.41 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$). La fraction volumique en polystyrène protoné $\phi(z)$ est alors donnée par :

$$\phi(z) = \frac{\mathcal{N}b(z) - \mathcal{N}b(\text{PS} - d)}{\mathcal{N}b(\text{PS} - h) - \mathcal{N}b(\text{PS} - d)} \quad (\text{I.1.16})$$

Le terme profil de densité désignera désormais l'évolution de la fraction volumique en polystyrène protoné $\phi(z)$. Nous avons développé un programme d'inversion de spectres de réflectivité de neutrons sous Matlab permettant de remonter au profil de densité. Ce programme permet de paramétrer les profils de densité de différentes manières suivant le type d'échantillon étudié. Il est également doté de plusieurs algorithmes d'optimisation afin d'ajuster au mieux les données expérimentales. Nous présentons dans le paragraphe I.1.4.1 le détail des paramétrisations et des algorithmes implémentés.

I.1.4.1 Méthodes d'optimisation

Comme indiqué dans la section précédente, l'inversion des données de réflectivité nécessite de postuler une forme de profil de densité, pour ensuite calculer la réflectivité correspondant à un tel profil et comparer le spectre calculé avec les données expérimentales. Pour quantifier l'écart entre la réflectivité calculée et la réflectivité expérimentale, nous avons utilisé la fonction erreur χ^2 définie par :

$$\chi^2 = \frac{1}{M - p} \sum_{i=1}^M \frac{(R_{\text{exp}}(q_i) - R_{\text{calc}}(q_i))^2}{\Lambda_i^2}$$

où M est le nombre de points pris en compte pour les courbes de réflectivité expérimentale R_{exp} et calculée R_{calc} , p est le nombre de paramètres ajustables et Λ_i est l'erreur expérimentale pour la mesure de $R_{\text{exp}}(q_i)$. L'ajustement des données devient alors un problème d'optimisation en dimension p d'une fonction non linéaire.

Le choix de l'algorithme d'optimisation dépend à la fois du nombre de paramètres ajustables et du type de paramétrisation utilisée. Pour cette étude, nous en avons implémenté 3 distincts :

- **La méthode d'essai échec** : Elle consiste à faire varier les différents paramètres ajustables par une marche aléatoire de pas réglable. Lorsque le profil résultant fait diminuer le χ^2 , le profil résultant est gardé et l'on répète l'opération jusqu'à stabilisation du χ^2 . Cette méthode est adaptée pour un nombre de paramètres ajustables important. Cependant la convergence de cet algorithme peut s'avérer trop longue lorsque le profil initial est trop éloigné de l'optimum et que le profil est sur-paramétré. Cette méthode peut également converger vers un minimum local de la fonction χ^2 , c'est pourquoi il est impératif de faire varier la taille des pas et d'examiner la stabilité du minimum obtenu.
- **La méthode Gauss-Newton** : Cet algorithme nécessite de calculer les dérivées partielles du χ^2 , ce qui peut se faire par récurrence en dérivant l'équation I.1.13. La direction du gradient permet alors de faire varier le profil dans une direction de l'espace des paramètres qui assure une diminution de l'erreur. Cette méthode peut s'avérer plus avantageuse que la

méthode d'essai-échec pour de faibles nombres de paramètres ajustables (typiquement $p \leq 2$) mais reste très limitée, car cet algorithme converge aisément vers des minima locaux.

- **La méthode du Simplex :** Cette méthode développée par Nelder et Mead [69] nécessite $p + 1$ profils initiaux formant un *simplex* qui sont triés par ordre croissant de χ^2 . Le profil ajustant le moins bien les données est transformé par différentes opérations de symétries jusqu'à ce qu'il n'ait plus le χ^2 le plus élevé. Cette opération est ensuite répétée jusqu'à que les $p + 1$ sommets du simplex convergent vers le même profil. Cette méthode est particulièrement intéressante lorsqu'aucune information sur le profil physique n'est disponible et l'utilisation de symétries permet de conserver certaines quantités du profil qui seront décrites plus loin. L'inconvénient majeur de cette méthode est que les valeurs de $\phi(z)$ peuvent sortir des bornes physiquement admissibles ($0 < \phi(z) < 1$) selon le simplex de départ.

I.1.4.2 Paramétrisation du profil

Quelle que soit la méthode d'optimisation utilisée, le nombre de paramètres ajustables est fixé par le type de paramétrisation du profil. Dans le programme d'inversion développé, nous avons implémenté trois types de paramétrisation :

- **Famille de fonctions :** Lorsque l'on connaît la forme analytique du profil de densité, $\phi(z)$ est paramétrée par une famille de fonction possédant p paramètres ajustables : $\phi(z) = f(z, a_1, a_2, \dots, a_p)$. Par exemple, dans le cas d'une brosse de polymère en bon solvant, f est une fonction parabolique [13].
- **Discretisation en marches :** Cette paramétrisation consiste à découper le profil en N_c tranches de fraction volumique ϕ_i , d'épaisseur d_i et de rugosité δ_i . Si tous les paramètres sont libres, $p = 3N_c$. Ce nombre peut dans certains cas être très important ce qui ralentit de manière conséquente les algorithmes d'optimisation durant lequel les valeurs des d_i , ϕ_i et δ_i sont ajustées afin de minimiser le χ^2 . Cette paramétrisation peut potentiellement donner des profils en « dents de scie » qui sont physiquement non admissibles pour notre étude.
- **interpolation en « Spline » :** Une manière de s'affranchir de potentiels profils en dent de scie est de modéliser le profil par un nombre N_S de points de coordonnées (z_i, ϕ_i) reliés par des morceaux de polynômes du troisième degré (*Cubic Spline interpolation*). Le processus d'optimisation consiste alors à faire varier la position des nœuds. Puisque le degré du polynôme permet d'obtenir une condition de raccord \mathcal{C}^1 en chaque nœud. À tout moment de l'optimisation, le profil sera « lisse ».

I.1.4.3 Contraintes des méthodes d'ajustement

Suivant le type de paramétrisation utilisé, les méthodes d'optimisation peuvent conduire à des profils physiquement non admissibles. Il est donc nécessaire de contraindre les algorithmes soit par un choix de paramétrisation adapté comme pour les familles de fonctions, soit en attribuant une forte erreur sur le χ^2 par introduction d'une pénalité de profil. Afin d'éviter l'obtention de profil en dents de scie on peut introduire une pénalité de lissage :

$$\beta = \sum_j (\phi_i - \phi_{i-1})^2 \quad (\text{I.1.17})$$

On effectue alors une minimisation sous contraintes qui consiste à minimiser la fonction $\chi'^2 = \chi^2 + \mu\beta$ où μ est un paramètre de contrainte. Les profils minimisant le plus β , c'est à dire les plus réguliers sont d'autant plus sélectionnés que μ est grand. Le choix de cette contrainte est très important : il faut choisir un μ qui donne un profil le plus doux correspondant à un ajustement optimal des données expérimentales. Cet algorithme a été développé par Christian Marzolin[70].

La seconde contrainte, qui est quant à elle déterminante, consiste à contraindre l'excès de surface $z^* = \int \phi(z)dz$. Cette quantité correspond à la quantité de PS-h présent dans l'échantillon. Cette dernière étant contrôlée et mesurée indépendamment par ellipsométrie, il est impératif que les résultats de l'ajustement donnent un profil possédant le bon excès de surface. Pour cela, on procède de la même manière que pour le lissage des profils en introduisant une pénalité α :

$$\alpha = \left(\int \phi(z)dz - z^* \right)^2 \quad (\text{I.1.18})$$

Durant l'analyse des données de réflectivité de neutrons, nous avons porté une attention particulière sur ce point qui permet de contraindre l'ajustement de manière efficace et de ne pas se perdre dans l'espace des phases.

Chapitre I.2

Cinétique d'interdigitation entre une brosse de polymère et un fondu

Introduction

Comme nous l'avons rappelé au chapitre 1, l'incidence des paramètres moléculaires sur le comportement dynamique de chaînes ancrées en surface n'est pas totalement élucidée. Cette dynamique régit la cinétique de cicatrisation d'une interface composée d'une brosse de polymère mise en contact avec un fondu de polymère compatible. Les premières expériences de *Clark et al.* [71] ont mis en évidence l'évolution des profils de densité lors d'un tel processus de cicatrisation, mais la quantification de cette cinétique ainsi que l'influence des différents paramètres moléculaires, tels que la masse des chaînes greffées, la densité de greffage et la masse du fondu restent encore inconnues. Ce chapitre présente les résultats expérimentaux de l'étude de la pénétration d'une brosse de polystyrène protonée dans un fondu de polystyrène deutéré basés sur l'utilisation de la réflectivité de neutrons. La deutération du fondu de polymère permet d'obtenir un bon contraste neutronique entre chaînes greffées et chaînes libres. De plus, la température de transition vitreuse de ce polymère étant très supérieure à la température ambiante, il est possible de suivre la cinétique de cicatrisation par des recuits successifs au-dessus de T_g suivis d'une trempe qui fige système afin d'acquérir les spectres de réflectivité neutrons. Ces mesures de réflectivité permettent de remonter à l'évolution du profil de densité des chaînes greffées en fonction du temps de recuit et ainsi, de déduire des informations précieuses sur la conformation des chaînes greffées et leur dynamique.

Du point de vue statique, les profils de densité à l'équilibre permettront de caractériser le degré d'interdigitation à l'équilibre entre la brosse et le fondu. Ce degré d'interdigitation régit les propriétés d'adhésion et de friction de ces surfaces. La simulation de ces mêmes profils par SCF permet alors de déterminer les paramètres pilotant le degré d'interdigitation et de comparer les prédictions numériques aux résultats expérimentaux.

Du point de vue dynamique, l'évolution des profils permet de quantifier la cinétique d'interdigitation à travers un temps caractéristique de relaxation du profil que nous définirons et dont nous déterminerons les dépendances en fonction des différents paramètres moléculaires. Ces mesures de temps caractéristique de relaxation pourront alors être comparées à un modèle en loi d'échelle que nous avons élaboré à partir des travaux de Milner et McLeish [34], et qui prend en compte toutes les dépendances vis-à-vis des paramètres moléculaires.

I.2.1 Préparation des échantillons

Les brosses de polystyrène étudiées dans ce chapitre ont été fabriquées suivant le protocole opératoire présenté dans la section 2.3 du chapitre 2. Lorsque la brosse est exposée à l'air, toutes

les chaînes greffées sont recroquevillées sur le substrat pour former une couche dense de monomères empilés d'épaisseur $z^* = \Sigma Na$. Afin d'étudier la cinétique de pénétration de chaînes libres au sein de cette brosse, il est nécessaire de déposer un fondu de polystyrène deutéré de masse molaire M_P sur la brosse. Le protocole permettant de déposer le fondu de polystyrène est schématiquement représenté figure I.2.1 et se déroule de la manière suivante :

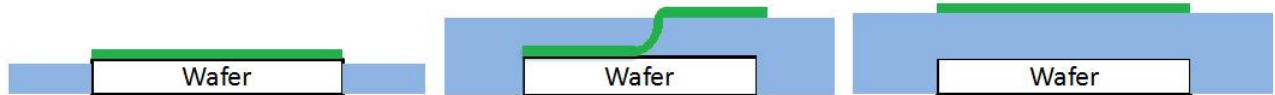


FIGURE I.2.1 – Schéma du flottage d'un film de polystyrène.

- Un film de polystyrène deutéré est premièrement déposé à la tournette (spin coating) sur un wafer de silicium préalablement traité à l'UV-ozone pendant 40 minutes. Ce traitement permet de rendre la surface du wafer très hydrophile. L'épaisseur de ce film caractérisée par ellipsométrie est d'environ 400 nm (concentration massique dans la solution utilisée pour le dépôt=2%, dans le toluène), ce qui correspond à plus de dix fois le rayon de giration des chaînes greffées ou des chaînes libres utilisées. Par conséquent le système n'est pas confiné ici.
- Le wafer supportant le film de PS-d est ensuite placé dans un cristallisateur contenant de l'eau désionisée (Millipore, résistivité 18 MΩ.cm) afin de minimiser toute contamination éventuelle du film de polystyrène. La surface du wafer étant très hydrophile, en effectuant une légère entaille en bordure du film de polymère, ce dernier tend à se détacher du wafer et à venir flotter en surface. Cette opération est d'autant plus délicate que le film est fin et que la surface du wafer est grande, car le film a tendance à se chiffonner. En effet, le polystyrène étant hydrophobe, ce dernier préfère minimiser sa surface de contact avec l'eau en se repliant sur lui-même. Pour éviter un tel phénomène, nous faisons monter le niveau de l'eau lentement grâce à un système de siphon. Le film se décolle alors de façon progressive. La partie décollée vient flotter en surface et reste lisse.
- La brosse de polymère est ensuite immergée et le niveau d'eau est délicatement baissé jusqu'à ce que le film flotté soit déposé sur la brosse.
- Le système est ensuite maintenu à la verticale sous vide pendant 12 h afin de drainer l'eau restante entre la brosse et le fondu.

In fine, le système représenté figure I.2.2 est composé d'une couche de chaînes greffées de masse molaire M_N et d'épaisseur z^* en contact avec un fondu de masse $M_P > M_N$ et d'épaisseur très grande devant le rayon de giration des chaînes libres et des chaînes ancrées. La phase de transfert ayant été effectué sous T_g , ces deux couches ne sont pas interpénétrées à l'état initial. L'ensemble des échantillons qui ont été préparés et dont les caractérisations ont été concluantes est résumé dans le tableau I.2.1.

Une fois l'assemblage réalisé, les échantillons subissent plusieurs recuits à des températures allant de 120°C à 150°C. À la fin de chaque recuit, les échantillons sont retirés du four à vide et leur température devient inférieure à T_g en moins d'une minute. Le temps de refroidissement est très faible par rapport aux temps de recuit que nous avons effectués, ainsi que devant les temps de relaxation des profils comme nous le verrons. Par conséquent, nous pourrions négliger ce temps de refroidissement. Pour chaque temps de recuit le spectre de réflectivité neutron de l'échantillon est mesuré. L'utilisation de plusieurs températures de recuit permet d'élargir la gamme de temps de recuit en utilisant la superposition temps-température décrite par l'équation de William, Landel et Ferry (WLF) [72]. D'après cette équation, le temps de relaxation d'un polymère à une température

| n° | M_N (en kg/mol) | IP | $\Sigma \times 10^3$ | M_P (en kg/mol) |
|----|-------------------|------|----------------------|-------------------|
| 1 | 110 | 1.34 | 8.2 | 525 |
| 2 | 110 | 1.34 | 15 | 525 |
| 3 | 110 | 1.34 | 19 | 327 |
| 4 | 138 | 1.32 | 14 | 327 |
| 5 | 138 | 1.32 | 11 | 327 |
| 6 | 204 | 1.5 | 9.0 | 525 |
| 7 | 204 | 1.5 | 4.4 | 327 |
| 8 | 250 | 1.4 | 7.5 | 525 |

TABLE I.2.1 – Paramètres moléculaires des brosses de polystyrène étudiées en contact avec un fondu deutéré : Masse molaire des chaînes greffées M_N ainsi que leur indice de polymolécularité IP. Densité de greffage Σ et masse molaire du fondu deutéré M_P

T notée t_T est relié au temps de relaxation à une température de référence T_0 noté t par $a_T = t_T/t$ où a_T est appelé le « shift factor ». Pour du polystyrène de masse supérieure à 100 kg/mol et pour une température de référence $T_0 = 120^\circ\text{C}$, le paramètre a_T est donné par [36] :

$$\log(a_T) = \frac{-9.06(T - 120)}{69.8 + (T - 120)} \quad (\text{I.2.1})$$

Il est alors possible de réduire à 120°C les temps de recuits effectués à différentes températures grâce à la WLF, tant que la température de recuit ne diffère pas de plus de 50°C de la température de référence. Par la suite, tous les temps de recuit présentés correspondront à cette température de référence. À la fin de chaque campagne de réflectivité, les échantillons sont rincés plusieurs fois dans un bain de toluène et séchés sous vide afin vérifier par ellipsométrie que les chaînes greffées ne se sont pas détachées ou détériorées durant les recuits. La différence d'épaisseur à sec entre les brosses fraîchement fabriquées et celles rincées après mesures s'est avérée être toujours inférieure ou égale 8 \AA , ce qui correspond à une faible détérioration (environ 8% de l'épaisseur initiale).

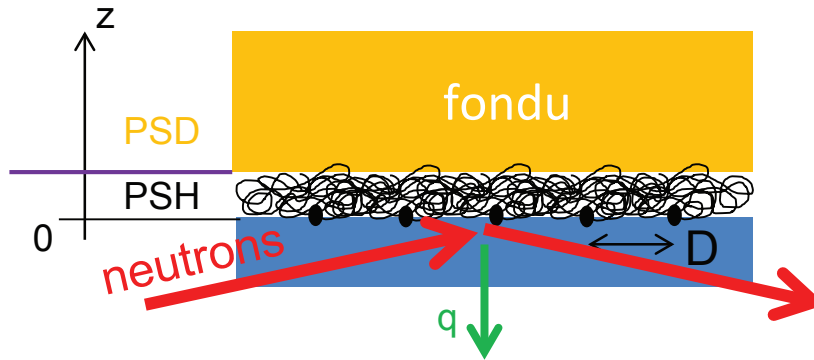


FIGURE I.2.2 – Représentation schématique du système brosse de PSH et fondu de PSD après transfert du film flotté.

Les mesures de réflectivité neutrons ont été effectuées sur le réflectomètre EROS au Laboratoire Léon Brillouin (CEA Saclay) dont le principe de fonctionnement a été présenté au chapitre I.1. Afin d'obtenir la réflectivité pour une gamme de vecteurs d'onde q suffisamment grande (de 0.005

à 0.11 \AA^{-1}), les données ont été collectées à deux angles d'incidence (1.39° et 2.5°) avec un temps d'acquisition de 2 h pour le premier angle et de 4 h pour le deuxième. L'inversion des spectres est réalisée à l'aide d'un programme que nous avons développé en choisissant une forme de profil et en imposant une contrainte permettant de conserver l'excès de surface $\int \phi(z)dz = z^*$ qui a été mesuré au préalable par ellipsométrie. La forme du profil choisi ici est composée d'une parabole reliée de manière continue à une fonction erreur :

$$\phi(z) = \begin{cases} \phi_0 \left(1 - \frac{z^2}{L^2}\right) & \text{pour } 0 < z < l \\ \phi_1 \left(1 - \text{erf}\left(\frac{z-z_0}{c}\right)\right) & \text{pour } l < z \end{cases} \quad (\text{I.2.2})$$

où ϕ_0 , L , l , ϕ_1 , Z_0 et c sont les paramètres du profil reliés entre eux par la condition de continuité en $z = l$ et par la conservation de l'excès de surface $\int \phi(z)dz = z^*$. Le profil possède donc 4 paramètres ajustables. De tels profils de densité ont été utilisés auparavant par Jones *et al.* pour des brosses de polymères en contact avec un fondu à l'équilibre [7]. Pour tous les spectres mesurés, le paramètre χ^2 quantifiant la qualité de l'ajustement est inférieur à 3.

I.2.2 Évolution des spectres de réflectivité neutrons et des profils de densité

La figure I.2.3 présente un exemple typique de l'évolution des spectres de réflectivité en fonction du temps de recuit. On observe une diminution de la réflectivité pour une gamme de vecteurs d'onde comprise entre 0.01 et 0.03 \AA^{-1} . Cette diminution est la signature indiquant que l'interface entre la brosse et le fondu devient de moins en moins abrupte au fur et à mesure des recuits. Après environ 70 h ($t > 2.6 \times 10^5 \text{ s}$) de recuit à 120°C , la réflectivité devient stationnaire. On peut considérer que le système a atteint son état d'équilibre. L'évolution des profils de densité associés aux spectres de réflectivité, figure I.2.3, permet d'observer le phénomène de cicatrisation de l'interface entre la brosse et le fondu dans l'espace direct. La ligne pointillée correspond au profil initial théorique non interpénétré qui n'est autre qu'une fonction carrée définie par $\phi(z) = 1$ pour $0 < z < z^*$ et $\phi = 0$ pour $z > z^*$. Lors du recuit, $\phi(z)$ décroît pour $0 < z < z^*$ ce qui témoigne de la pénétration des chaînes libres du fondu à travers l'interface initiale définie par $z = z^*$, tandis que des portions de chaînes greffées se déploient de l'autre côté de cette interface initiale, vers le fondu. Il y a donc extension du profil de densité montrant le gonflement des chaînes greffées dans le fondu, jusqu'à ce que le système soit à l'équilibre, comme schématiquement représenté sur la figure I.2.4.

On observe que la fraction volumique en monomère de chaînes greffées au niveau du substrat est strictement inférieure à 1 lorsque le système est équilibré ($\phi(0) < 1$), ce qui indique que la pénétration du fondu au sein de la brosse est totale. Puisque nous utilisons la méthode de « grafting to », la densité de greffage est inférieure à la limite de brosses dites sèches ($\Sigma < N^{-1/2}$). Pour une telle densité de greffage, le diagramme de phase à l'équilibre prédit une pénétration totale. Nos expériences sont donc en accord qualitatif avec les prédictions du diagramme de phase. De plus, on attend une extension du profil à l'équilibre comparable au rayon de giration des chaînes greffées $R_0 = a\sqrt{N}$ ($a = 6.7 \text{ \AA}$ pour le polystyrène [3]). Pour l'échantillon de la figure I.2.3, une estimation du rayon de giration donne $R_0 \simeq 300 \text{ \AA}$ ce qui est bien en accord avec l'extension finale du profil expérimental. Ceci conforte l'idée que le système a atteint l'équilibre à la fin de l'expérience. On remarque de plus que tous les profils coïncident en $z = z^*$ pour une valeur de $\phi = 0.5$. Cette coïncidence n'a pas été contrainte lors de l'inversion des données expérimentales et se retrouve sur les échantillons ayant une densité de greffage supérieure à un certain seuil que nous ne pouvons définir ici. Cette première analyse permet de décrire qualitativement le processus de cicatrisation à une échelle moléculaire. Cependant elle ne permet pas de quantifier de manière précise la cinétique de relaxation. Pour ce faire il est nécessaire chercher à caractériser la relaxation par une observable,

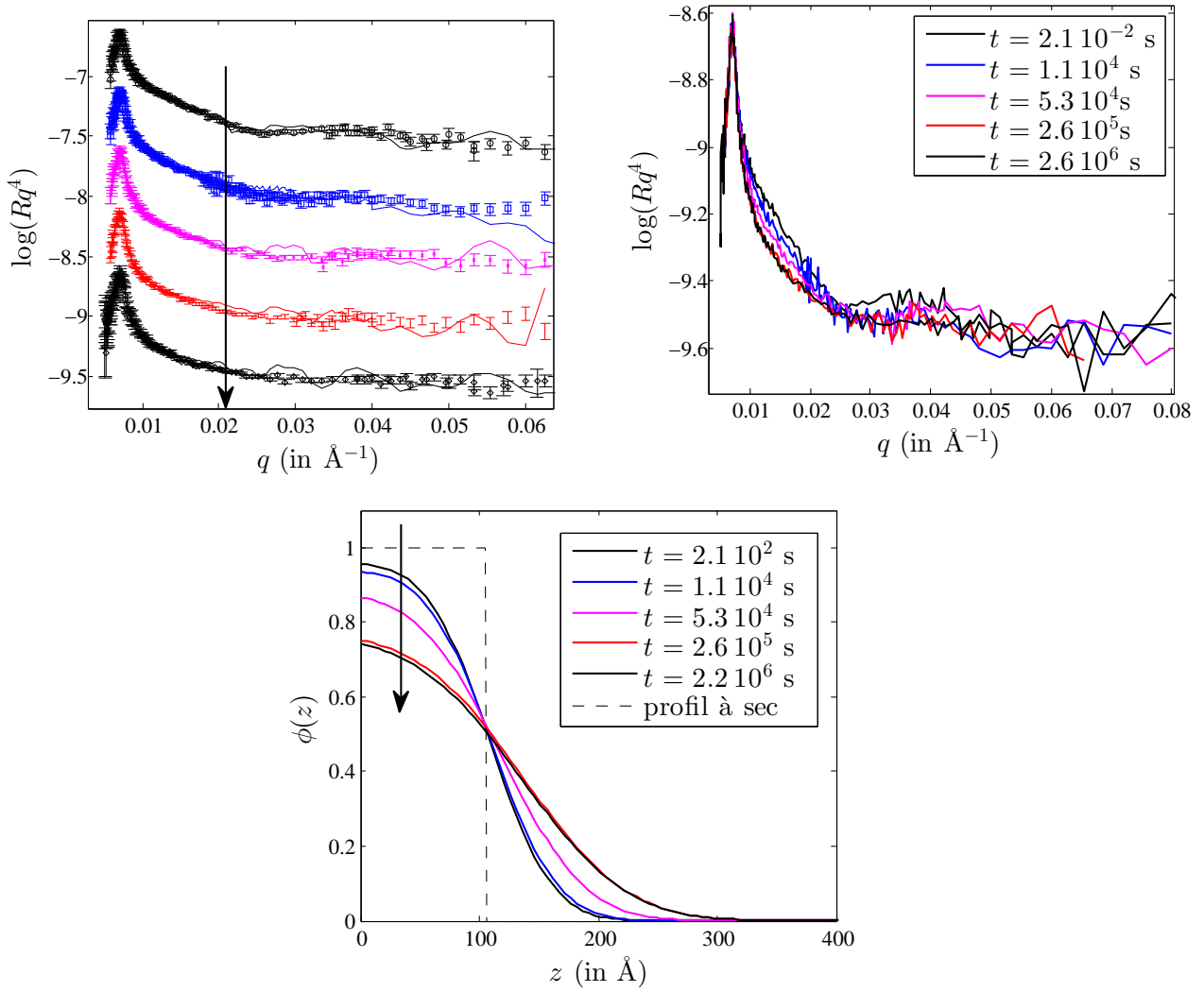


FIGURE I.2.3 – Spectre de réflectivité neutrons pour différents temps de recuit sur un même échantillon ($M_N = 204$ kg/mol, $M_P = 525$ kg/mol et $\Sigma = 0.009$). (Gauche) : Les spectres sont décalés verticalement les uns par rapport aux autres de 0.5. Les lignes continues correspondent aux résultats de l'ajustement des données. La flèche indique les temps de recuit croissants. (Droite) : Mêmes données de réflectivité non décalées et sans barres d'erreur afin de rendre plus visible l'évolution des données. (Bas) Profils de densité obtenus par inversion des spectres correspondants.

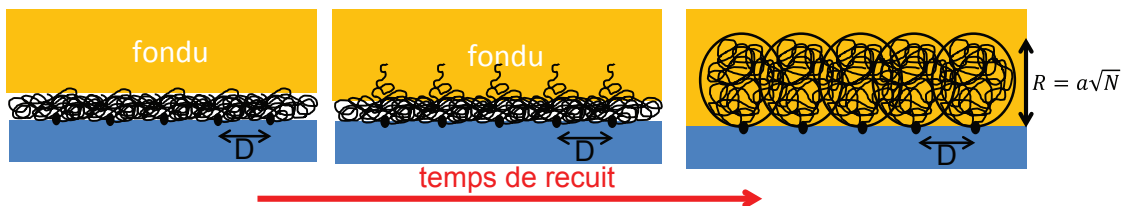


FIGURE I.2.4 – Schéma du processus d'interdigitation entre une brosse de polymère et un fondu.

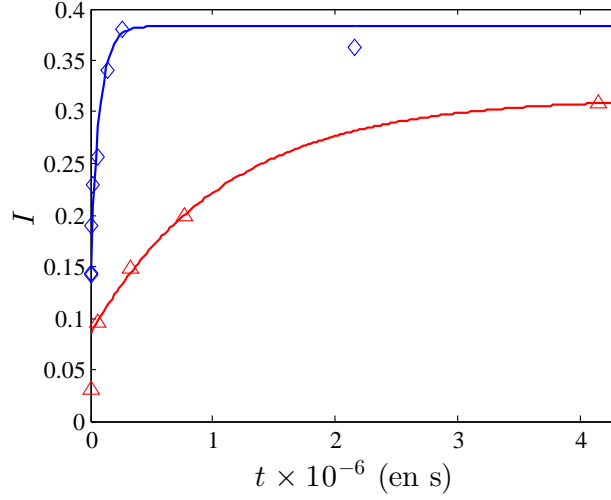


FIGURE I.2.5 – Évolution du degré d'interdigitation I en fonction du temps de recuit réduit à 120°C . (\diamond) échantillon n°6 : $M_N = 204 \text{ kg/mol}$, $M_P = 525 \text{ kg/mol}$, $\Sigma = 9.0 \times 10^{-3}$. (\triangle) échantillon n°8 : $M_N = 250 \text{ kg/mol}$, $M_P = 525 \text{ kg/mol}$, $\Sigma = 7.5 \times 10^{-3}$. Les lignes continues représentent les ajustements des données expérimentales par la fonction exponentielle définie par l'équation I.2.5.

puis d'en suivre l'évolution avec le temps de recuit. Nous avons tout d'abord essayé de mesurer l'évolution du premier moment du profil de densité \mathcal{M}_1 , donné par :

$$\mathcal{M}_1 = \frac{2}{z^*} \int_0^\infty z \phi(z) dz \quad (\text{I.2.3})$$

Cette quantité peut être assimilée à l'extension du profil. Le facteur $2/z^*$ permet d'obtenir une extension égale à z^* pour le profil initial. Le suivi d'une telle quantité s'est révélé délicat, car très sensible aux fluctuations de la queue du profil. Or, le contraste dans cette partie du profil est très faible, ce qui entraîne une faible précision de l'inversion des données. Nous avons donc choisi une autre quantité que nous appellerons *degré d'interdigitation*, notée I , définie par :

$$I = \frac{\int_0^{z^*} (1 - \phi(z)) dz}{z^*} \quad (\text{I.2.4})$$

Cette quantité représente la quantité de monomères des chaînes libres du fondu qui ont pénétré à travers l'interface $z = z^*$, et qui remplacent les portions de chaînes greffées qui se sont déployées vers le fondu. I est calculée sur la partie du profil de densité qui possède le plus fort contraste et moyenne les erreurs de l'ajustement sur une distance z^* , ce qui permet d'obtenir une bonne précision sur l'évolution de cette quantité. Il est à noter que la valeur absolue de cette quantité dépend de la forme du profil choisie pour l'inversion des spectres de réflectivité. Cependant, nous avons vérifié que l'évolution relative des profils en fonction du temps de recuit n'est pas affectée par ce choix et témoigne donc des mécanismes moléculaires régissant la cinétique de relaxation du système.

L'évolution du degré d'interdigitation I en fonction du temps de recuit réduit à 120°C , noté t , est représentée figure I.2.5 pour les échantillons n°6 et 8 et sur la figure I.2.6 pour les n° 1, 2, 3. Pour chaque échantillon, on observe une augmentation rapide de I aux temps courts puis une stabilisation lente vers une valeur d'équilibre. Vis-à-vis des profils de densité, la saturation de I correspond à une extension de la brosse comparable au rayon de giration, ce qui permet de valider l'utilisation de cette quantité pour quantifier la cinétique d'interdigitation. Ces évolutions du degré d'interdigitation sont bien décrites par une exponentielle (lignes continues sur les figures

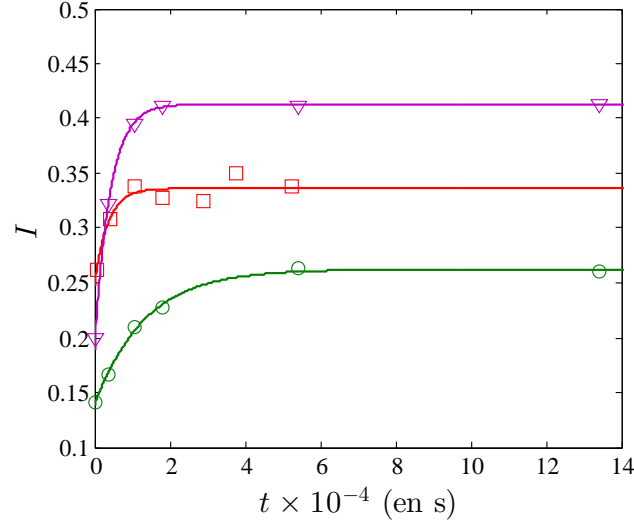


FIGURE I.2.6 – Évolution du degré d'interdigitation I en fonction du temps de recuit réduit à 120°C . (∇) échantillon n°1 : $M_N = 110$ kg/mol, $M_P = 525$ kg/mol, $\Sigma = 8.2 \times 10^{-3}$. (\circ) échantillon n°2 : $M_N = 110$ kg/mol, $M_P = 525$ kg/mol, $\Sigma = 15 \times 10^{-3}$. (\square) échantillon n°3 : $M_N = 110$ kg/mol, $M_P = 327$ kg/mol, $\Sigma = 19 \times 10^{-3}$. Les lignes continues représentent les ajustements des données expérimentales par la fonction exponentielle définie par l'équation I.2.5.

I.2.5 et I.2.6) :

$$I = I_{\text{eq}} - I_0 e^{-\frac{t}{\tau_{\text{exp}}}} \quad (\text{I.2.5})$$

où I_0 , I_{eq} et τ_{exp} sont les trois paramètres ajustables. Il est donc nécessaire d'avoir au moins trois temps de recuit expérimentaux afin d'obtenir une solution unique à l'ajustement des données. On remarque sur les figures I.2.5 et I.2.6 que cet ajustement permet de bien décrire l'évolution des données expérimentales, excepté aux temps très courts de l'interdigitation. Ce désaccord indique que le mécanisme moléculaire contrôlant les tout premiers instants de la pénétration diffère de celui à temps long comme prédit dans le modèle de O'Connor et McLeish [38]. De plus, il est important de noter que le degré d'interdigitation devrait être nul au début du processus de cicatrisation seulement si l'interface initiale possédait une rugosité nulle, ce qui est impossible à réaliser expérimentalement. Ce mécanisme de pénétration rapide ainsi que la rugosité de surface initiale expliquent pourquoi nous avons choisi $I_0 \neq I_{\text{eq}}$ dans l'équation I.2.5. Afin de déterminer la rugosité initiale de l'interface brosse/ fondu, nous avons mesuré le profil de densité d'un échantillon non recuit en contact avec un fondu. Les résultats sont présentés figure I.2.7. À l'instant $t = 0$, le profil de densité est uniquement composé d'une fonction erreur ($l < 0$ dans l'équation I.2.2) dont la largeur est ici $c = 13$ Å. Cette rugosité initiale, bien que très faible, entraîne une valeur de I strictement positive. En outre, cette expérience permet de vérifier qu'il n'y a pas d'eau résiduelle à l'interface entre le film flotté et la couche greffée, ce qui pourrait altérer la cinétique de relaxation du système. En effet, la densité de longueur de diffusion de l'eau étant de $\mathcal{N}b(\text{H}_2\text{O}) = -0.56 \times 10^{-6}$ Å⁻², la présence d'eau à l'interface entraînerait une fraction volumique négative au voisinage de l'interface initiale, ce que nous n'observons pas sur la figure I.2.7. Pour chacun des échantillons étudiés, l'évolution des profils de densité au fur et à mesure du temps de recuit au-dessus de T_g correspond à une extension du profil de densité jusqu'à atteindre la valeur à l'équilibre correspondant au rayon de giration des chaînes greffées. L'ajustement de $I(t)$ par une fonction exponentielle permet donc de dégager deux quantités clés dans l'ensemble des données d'évolution du degré d'interdigitation, qui sont le degré d'interdigitation à l'équilibre I_{eq} et le temps de relaxation τ_{exp} . Nous discutons maintenant comment ces deux quantités dépendent des paramètres moléculaires du système. En

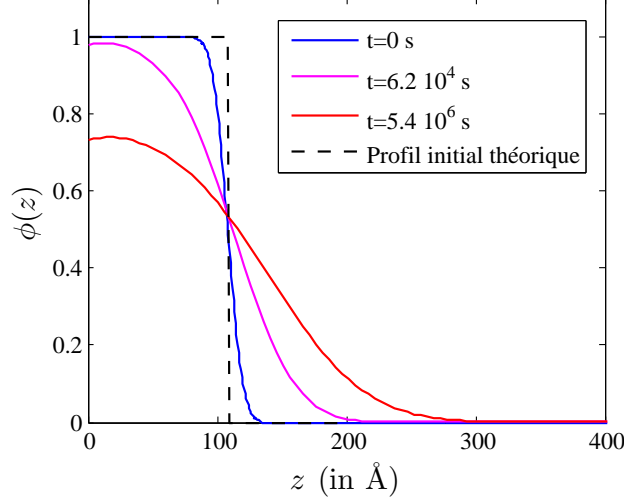


FIGURE I.2.7 – Profils de densité pour l'échantillon n°8 à différents temps de recuit t à 120°C . $M_N = 250$ kg/mol, $M_P = 525$ kg/mol et $\Sigma = 7.5 \times 10^{-3}$.

ce qui concerne, le degré d'interdigitation à l'équilibre, les données représentées sur les figures I.2.5 et I.2.6 montrent que I_{eq} décroît lorsque la masse des chaînes greffées M_N ou la densité de greffage Σ augmentent. En d'autres mots, plus la brosse est dense, moins les chaînes libres peuvent pénétrer la brosse. En ce qui concerne la cinétique d'équilibration du système, on remarque sur la figure I.2.5 qu'elle est très fortement ralentie par une faible augmentation de la masse des chaînes greffées. Nous avons tracé sur la figure I.2.8 l'évolution de τ_{exp} en fonction de N/N_e pour trois brosses de polymère dont les densités de greffage très proches, en contact avec un fondu de même masse, mais possédant des masses de chaînes greffées différentes. Cette figure montre bien la grande sensibilité de τ_{exp} vis-à-vis de la masse des chaînes greffées. Le temps de relaxation pour $N/N_e \approx 14$ est environ 300 fois plus grand que pour $N/N_e \approx 6$. Concernant la dépendance vis-à-vis des autres paramètres moléculaires, on remarque sur la figure I.2.6 que l'équilibration du système est également ralentie par une augmentation de la longueur des chaînes du fondu, mais cette dépendance est plus faible que pour la masse des chaînes greffées. Enfin, ce ralentissement est aussi observé lorsque la densité de greffage est augmentée. Cette dernière dépendance apparaît ici comme la plus faible par rapport aux autres paramètres moléculaires.

Pour résumer ces résultats, les paramètres moléculaires qui sont M_N , M_P et Σ contrôlent d'une part le degré d'interdigitation à l'équilibre que l'on quantifie par la valeur de I_{eq} et d'autre part, la cinétique de relaxation du système quantifiée par τ_{exp} . Dans la suite de ce chapitre nous discuterons en premier lieu les propriétés à l'équilibre des brosses de polymères en contact avec un fondu et nous tenterons de modéliser les différentes dépendances de I_{eq} en fonction des paramètres moléculaires. Dans un deuxième temps, nous analyserons les dépendances de la cinétique de pénétration en fonction des différents paramètres moléculaires afin d'identifier les mécanismes moléculaires contrôlant la relaxation du système.

I.2.3 Interdigitation à l'équilibre

I.2.3.1 Modèle analytique

Les résultats expérimentaux présentés ci-dessus montrent que le degré d'interdigitation à l'équilibre dépend à la fois de M_N et de Σ . On peut prédire une telle dépendance en supposant que le

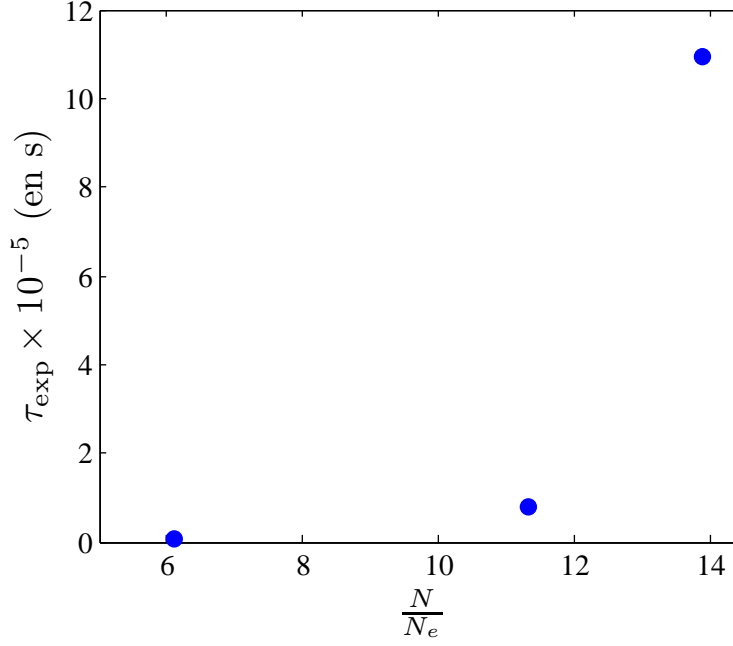


FIGURE I.2.8 – Temps caractéristique d'interdigitation τ_{exp} en fonction de N/N_e pour trois brosses de densités de greffage similaires ($\Sigma \simeq 0.009$) et une masse du fondu identique ($M_P = 525 \text{ kg/mol}$).

profil de densité de la brosse à l'équilibre est une parabole d'extension égale au rayon de giration des chaînes R_0 :

$$\phi(z) = \phi_0 \left(1 - \left(\frac{z}{R_0} \right)^2 \right) \quad (\text{I.2.6})$$

Comme l'intégrale du profil de densité est égale l'excès de surface z^* , on peut déduire l'expression de ϕ_0 :

$$\int_0^{+\infty} \phi(z) dz = z^* \Leftrightarrow \phi_0 = \frac{3}{2} \Sigma \sqrt{N} \quad (\text{I.2.7})$$

Le degré d'interdigitation à l'équilibre pour un tel profil est alors donné par l'expression suivante :

$$I_{\text{eq}} = \int_0^{z^*} \frac{1 - \phi(z)}{z^*} dz = 1 - \frac{3}{2} \Sigma \sqrt{N} \left(1 - \frac{\Sigma^2 N}{3} \right) \quad (\text{I.2.8})$$

D'après cette expression I_{eq} dépend en effet de N et de Σ . Pour des densité de greffage comprise entre 0 et la limite de brosses dites sèches $\Sigma_{\text{max}} = N^{-1/2}$, le degré d'interdigitation est une fonction décroissante de N et Σ , comme observé expérimentalement sur la figure I.2.6. On remarque de plus que I_{eq} peut s'écrire sous la forme d'une fonction d'une seule variable $\Sigma/\Sigma_{\text{max}} = \Sigma\sqrt{N}$:

$$I_{\text{eq}} = 1 - \frac{3}{2} \frac{\Sigma}{\Sigma_{\text{max}}} \left(1 - \frac{1}{3} \left(\frac{\Sigma}{\Sigma_{\text{max}}} \right)^2 \right) \quad (\text{I.2.9})$$

Plus la densité de greffage se rapproche de la limite de brosse sèche Σ_{max} , moins la pénétration des chaînes du fondu sera importante jusqu'à atteindre 0 aux fluctuations près du profil. Les valeurs de I_{eq} déterminées expérimentalement et les prédictions de l'équation I.2.9 sont tracées sur la figure I.2.9 en fonction du paramètre $\Sigma/\Sigma_{\text{max}}$. On observe que les données expérimentales montrent une décroissance du degré d'interdigitation à l'équilibre lorsque $\Sigma/\Sigma_{\text{max}}$ augmente. Les prédictions de l'équation I.2.9 sont ici seulement en accord qualitatif avec les résultats expérimentaux. Ce désaccord est dû à l'utilisation d'un profil parabolique qui ne correspond pas exactement aux données expérimentales. Un tel modèle surestime la valeur du degré d'interdigitation et accentue

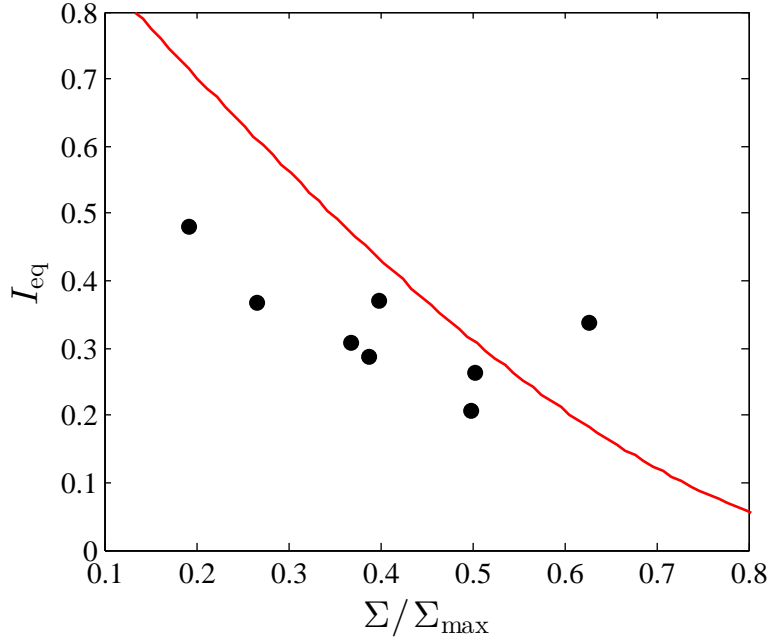


FIGURE I.2.9 – Évolution de I_{eq} en fonction de Σ/Σ_{max} . (●) données expérimentales, (—) prédictions de l'équation I.2.9 présupposant un profil parabolique.

la sensibilité du degré d'interdigitation à l'équilibre vis-à-vis de Σ/Σ_{max} . On peut voir sur la figure I.2.10 que le profil parabolique donné par l'équation I.2.6 approxime effectivement de manière grossière le profil de densité expérimental. On peut également observer que le spectre de réflectivité associé au profil parabolique est bien différent de celui issu du meilleur ajustement, ce qui indique que notre précision expérimentale est suffisamment grande pour dissocier ces deux types de profils. Bien que l'hypothèse d'un profil parabolique représente une très forte approximation, cette forme analytique permet de calculer analytiquement I_{eq} et de montrer les tendances de son évolution vis-à-vis de N et Σ sans aucun paramètre ajustable. Il est intéressant de noter que ce premier calcul permet de traiter le degré d'interdigitation à l'équilibre I_{eq} non plus comme une fonction des deux variables N et Σ mais comme une fonction de la seule variable Σ/Σ_{max} , ce qui correspond bien aux tendances des données expérimentales. Afin d'affiner cette hypothèse, il est donc nécessaire d'utiliser une autre méthode afin d'approximer les profils de densité.

I.2.3.2 Calcul par champ auto cohérent :

Afin d'étudier de manière plus précise l'évolution de I_{eq} en fonction des différents paramètres moléculaires, nous nous sommes appuyés sur une approche en champ auto cohérent. Pour ce faire, nous avons collaboré avec le Pr. Kenneth Shull de la Northwestern University of Chicago qui a développé un programme permettant de calculer les profils de densité de brosses de polymère en présence d'un fondu grâce à la théorie de la SCF [11]. Cet outil permet d'obtenir un très grand nombre de profils de densité à l'équilibre, et donc de tester si le degré d'interdigitation à l'équilibre est contrôlé par la seule donnée de Σ/Σ_{max} comme c'est le cas pour un profil parabolique.

Afin d'obtenir un bon accord entre les profils expérimentaux et les prédictions de la SCF, il est nécessaire de déterminer deux paramètres du système qui sont le paramètre d'interaction de Flory $\chi(\text{PSH/PSD})$ entre le polystyrène deutéré et le polystyrène protoné et le paramètre d'affinité du polystyrène protoné avec la monocouche auto assemblée qui correspond à une différence de tension interfaciale $\Delta\gamma$. Nous avons choisi $\chi(\text{PSH/PSD}) = 1.5 \times 10^{-4}$ qui correspond à la valeur

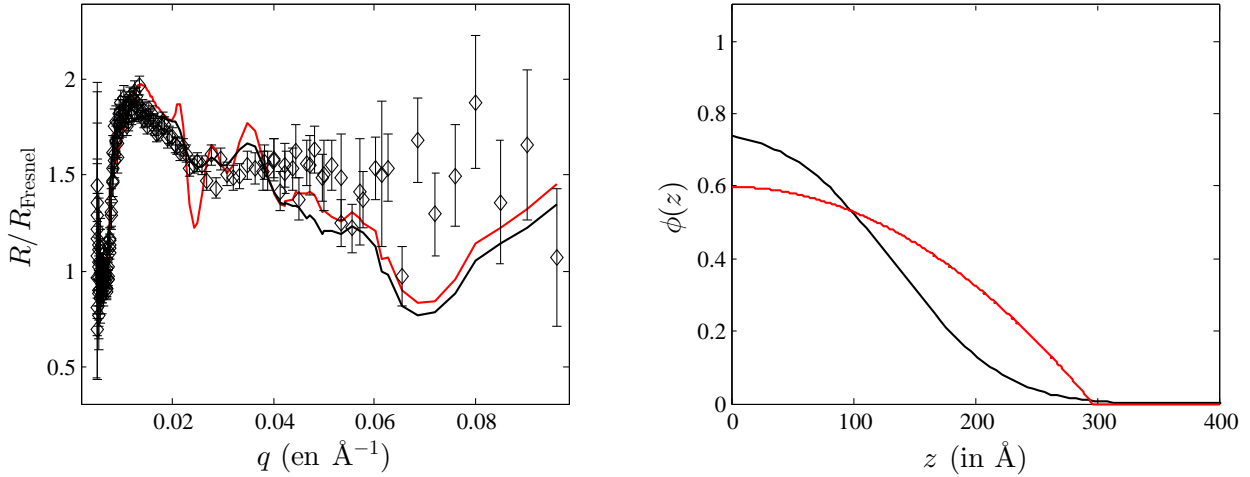


FIGURE I.2.10 – (Gauche) Spectres de réflectivité neutrons normalisés par la réflectivité de Fresnel. (\diamond) échantillon n°6, (—) meilleurs ajustements des données. (—) spectre de réflectivité correspondant au profil parabolique de l'équation I.2.6
(Droite) Profil de densité associé aux meilleurs ajustements (—) et au profil parabolique (—)

mesurée expérimentalement par Bates *et al.*[73]. Le paramètre $\Delta\gamma$ a quant à lui été ajusté afin d'obtenir le meilleur accord avec les données expérimentales. Cet ajustement conduit à $\Delta\gamma/kT = 2.0 \times 10^{-1} \text{ nm}^{-2}$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle trouvée par Jones *et al.* [7]. Le profil de densité pour un tel couple de paramètres est représenté figure I.2.11. On remarque que l'accord est ici bien meilleur que pour le profil parabolique. Du point de vue des spectres de réflectivité, on remarque que le spectre issu des prédictions de la SCF est effectivement très proche de celui obtenu par la méthode d'ajustement choisie pour cette étude.

Influence de la densité de greffage

Cette bonne adéquation entre les profils de densité expérimentaux et ceux issus de la SCF nous a incités à utiliser la SCF pour explorer comment le degré d'interdigitation à l'équilibre dépendait des différents paramètres moléculaires. Nous nous intéressons tout d'abord à l'influence de la densité de greffage Σ . Les résultats sont représentés sur la figure I.2.12. On observe clairement que l'augmentation de la densité de greffage entraîne une extension du profil et tend à faire augmenter la fraction volumique en chaînes greffées proche du substrat. Les chaînes libres du fondu sont donc expulsées petit à petit du voisinage de la surface lorsque Σ augmente. Pour $\Sigma/\Sigma_{\text{max}} = 0.82$ la fraction volumique à l'origine atteint sa valeur maximale $\phi(0) = 1$ et plus aucune chaîne libre n'est en contact avec le substrat. Au-dessus de $\Sigma/\Sigma_{\text{max}} = 0.82$, la zone où les chaînes libres sont expulsées définie par $\phi(z) = 1$ s'étend de plus en plus pour atteindre une extension de l'ordre de grandeur du rayon de giration des chaînes greffées R_0 à l'entrée dans le régime de brosses sèches ($\Sigma/\Sigma_{\text{max}} = 1$). Cette expulsion graduelle des chaînes du fondu s'accompagne d'une diminution du degré d'interdigitation sans toutefois atteindre zéro pour $\Sigma/\Sigma_{\text{max}} = 1$ contrairement à ce qui est prédit dans le diagramme de Pierre-Gilles de Gennes, qui présuppose un profil carré où toutes les chaînes sont étirées de la même manière. Grâce à ce grand nombre de profils calculés, on peut comparer l'évolution du degré d'interdigitation à l'équilibre en fonction de $\Sigma/\Sigma_{\text{max}}$ avec les données expérimentales. On observe sur la figure I.2.13 que cette évolution est en bien meilleur accord avec les mesures effectuées que pour le modèle parabolique, du fait de la meilleure description des profils de densité. Ces résultats ne permettent cependant pas de déterminer si la seule donnée de $\Sigma/\Sigma_{\text{max}}$

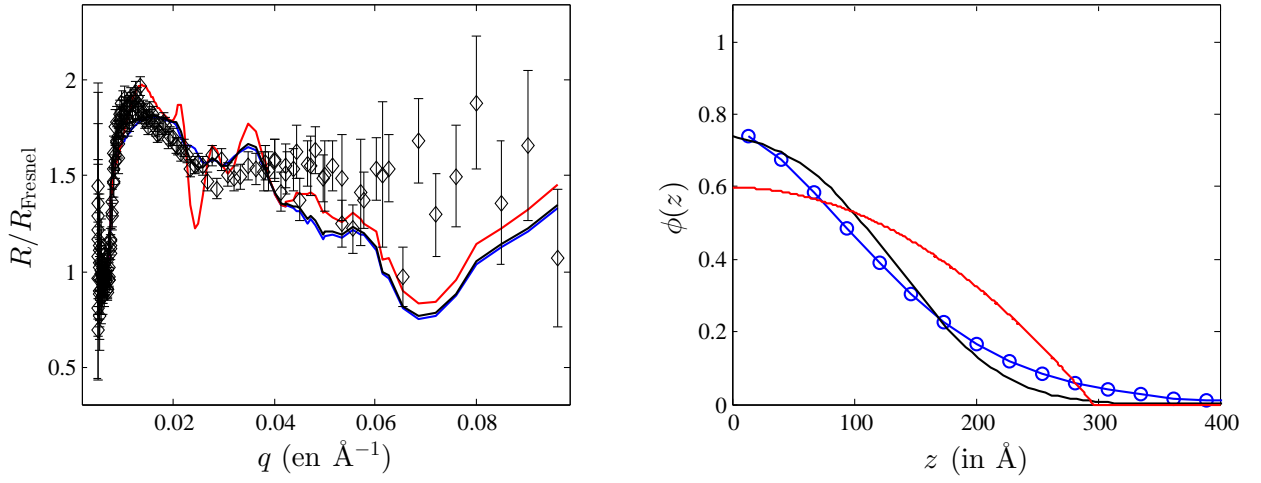


FIGURE I.2.11 – (Gauche) Spectres de réflectivité neutrons normalisés par la réflectivité de Fresnel. (\diamond) échantillon n°6, (—) meilleurs ajustements des données $\chi^2 = 2.87$; (—) Spectre de réflectivité correspondant au profil parabolique de l'équation I.2.6 $\chi^2 = 4.07$; (—) Spectre de réflectivité neutron associé au profil calculé par SCF $\chi^2 = 3.0$. (Droite) Profils de densité associés aux différents ajustements avec le même code de couleur.

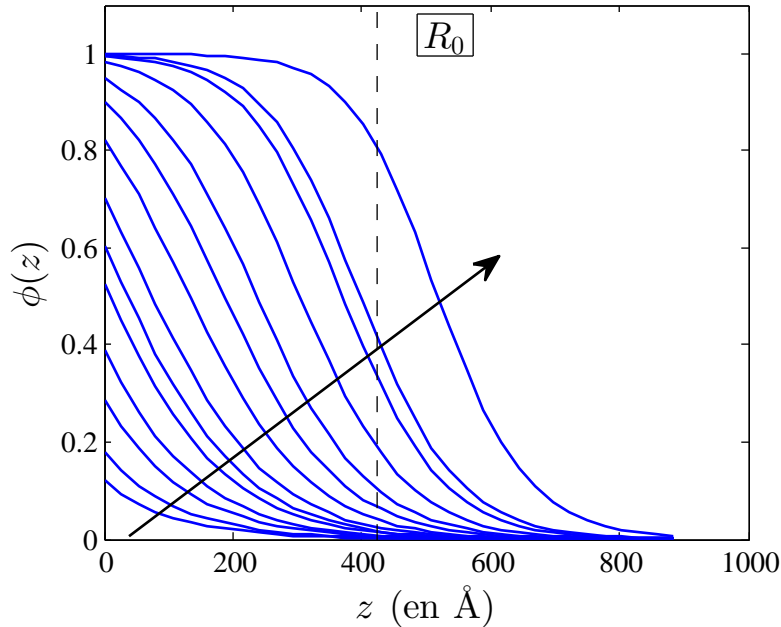


FIGURE I.2.12 – Profils de densité calculés par SCF pour $\Sigma/\Sigma_{\text{max}}$ allant de 0.02 à 1.05. Les paramètres utilisés ici sont $\chi(PSH/PSD) = 1.5 \times 10^{-4}$, $\Delta\gamma/kT = 0.2 \text{ nm}^{-2}$ et $N = 4000$. La flèche indique les densités greffage croissantes.

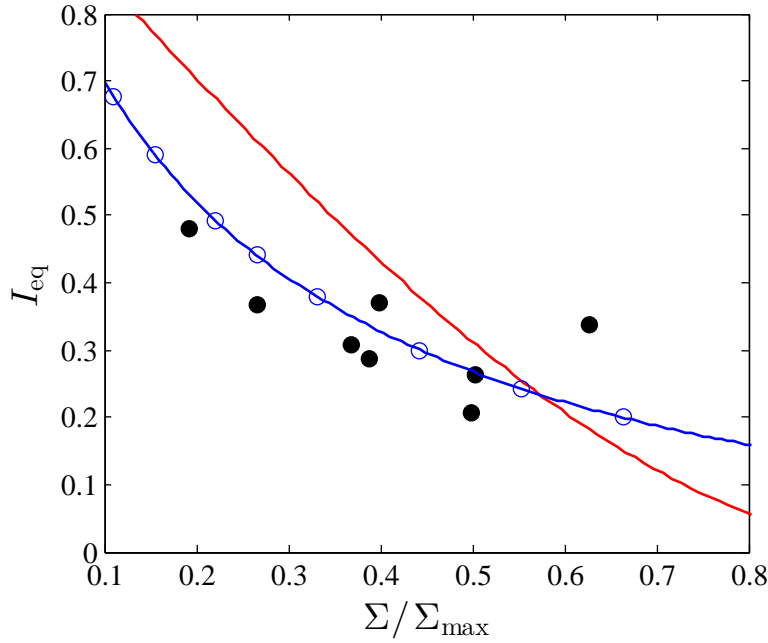


FIGURE I.2.13 – Évolution de I_{eq} en fonction de Σ/Σ_{max} . (●) données expérimentales, (—) prédictions de l'équation I.2.9 présumant un profil parabolique, (○) Simulations à partir de la SCF pour $\chi(PSH/PSD) = 1.5 \times 10^{-4}$, $\Delta\gamma/kT = 8.12 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-2}$ et $N = 4000 \text{ kg/mol}$.

contrôle le degré d'interdigitation à l'équilibre. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons tracé l'évolution de I_{eq} en fonction de Σ/Σ_{max} pour deux indices de polymérisation de chaînes greffées différents ($N = 4000$ et $N = 1968$) sur la figure I.2.14. On observe ici que les courbes ne se superposent pas ce qui a pour conséquence d'invalider l'hypothèse selon laquelle I_{eq} ne dépend que de Σ/Σ_{max} pour les paramètres de calcul que nous avons choisis. Ce désaccord pourrait être dû au fait que le paramètre d'affinité avec la surface $\Delta\gamma$ et le paramètre de Flory χ ne sont pas strictement nuls. Nous examinons ces deux possibilités plus en détails maintenant.

Influence du paramètre d'interaction de Flory χ :

Nous nous intéressons tout d'abord à l'influence de χ sur les profils de densité et le degré d'interdigitation à l'équilibre. Sur la figure I.2.15, on observe qu'une augmentation de χ rend le profil de plus en plus abrupt jusqu'à entraîner l'expulsion des chaînes libres de la brosse avec pour conséquence une diminution graduelle du degré d'interdigitation. Pour de grandes valeurs de χ le fondu et la brosse deviennent incompatibles. On observe également que pour deux brosses ayant le même paramètre $\frac{\Sigma}{\Sigma_{max}}$ et des indices de polymérisation différents, le degré d'interdigitation à l'équilibre est toujours supérieur pour les chaînes greffées les plus courtes, sauf lorsque $\chi = 0$. Par conséquent, lorsque $\chi > 0$ le paramètre $\frac{\Sigma}{\Sigma_{max}}$ ne permet pas à lui seul de déterminer la valeur de I_{eq} . Physiquement, une augmentation du paramètre d'interaction de Flory se traduit par une augmentation de l'énergie de répulsion E_{repul} entre la brosse et le fondu. L'évaluation de cette énergie de répulsion est donnée en champ moyen par l'expression suivante :

$$\frac{E_{repul}}{kT} = \chi \int \phi(z)(1 - \phi(z)) \frac{dz}{a} \quad (\text{I.2.10})$$

La seule manière de minimiser l'accroissement d'énergie de répulsion due à une augmentation du paramètre de Flory est donc d'expulser les chaînes libres de la brosse. L'énergie de répulsion dépend ici de l'extension de la zone d'interdigitation qui est elle-même dépendante de l'indice

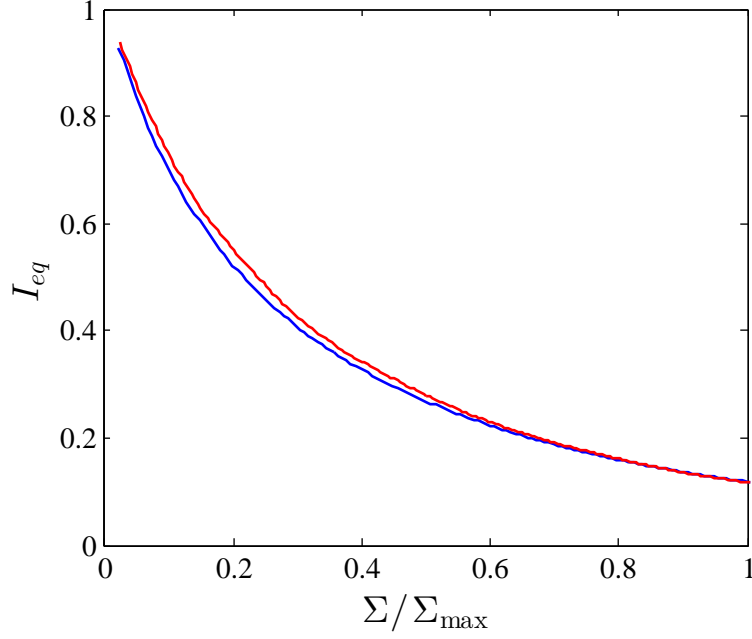


FIGURE I.2.14 – Évolution de I_{eq} en fonction de Σ/Σ_{max} . (—) $N = 4000$, (—) $N = 1968$. $\chi(PSH/PSD) = 1.5 \times 10^{-4}$, $\Delta\gamma/kT = 8.12 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-2}$.

de polymérisation des chaînes greffées N . Plus N sera grand, plus la pénalité de répulsion sera importante. En approximant $\phi(z)$ par sa valeur moyenne $\bar{\phi} = z^*/R_0 = \Sigma/\Sigma_{max}$ l'énergie de répulsion devient alors :

$$\frac{E_{repul}}{kT} = \chi \frac{\Sigma}{\Sigma_{max}} \left(1 - \frac{\Sigma}{\Sigma_{max}} \right) \sqrt{N} \quad (\text{I.2.11})$$

L'équation I.2.11 montre que l'énergie de répulsion ne peut pas se mettre sous la forme d'une fonction de la seule variable $\frac{\Sigma}{\Sigma_{max}}$. Puisque que le degré d'interdigitation est entre autres contrôlé par cette énergie de répulsion, le paramètre I_{eq} ne peut pas être décrit par la seule donnée de $\frac{\Sigma}{\Sigma_{max}}$ lorsque $\chi \neq 0$. Par conséquent deux brosses de polymère ayant le même paramètre $\frac{\Sigma}{\Sigma_{max}}$ et des indices de polymérisation différents ne sont pas interpénétrées de la même quantité, comme le montrent les résultats de la SCF figure I.2.15. Cependant, pour de faibles paramètres d'interaction de Flory, comme c'est le cas entre le PSD et le PSH, cette dépendance supplémentaire en N peut être négligée, au moins dans la gamme de N accessible expérimentalement.

Influence de l'affinité préférentielle avec la surface

L'augmentation du paramètre d'affinité préférentiel pour la surface $\Delta\gamma$ influe également sur l'extension du profil de densité des chaînes greffée. Comme on peut l'observer sur la figure I.2.16, plus ce paramètre sera important plus le profil sera abrupte comme nous l'avons observé pour le paramètre d'interaction réduit de Flory. Cependant on remarque que les profils de densité sont moins influencés par une augmentation de $\Delta\gamma$ que par une augmentation de χ . Plus l'affinité avec le substrat est importante, plus les monomères des chaînes greffées ont tendance à venir s'absorber à la surface. Une fois que la surface est entièrement recouverte de monomères appartenant aux chaînes greffées ($\phi(0) = 1$), la conformation des chaînes n'est plus influencée par une augmentation de $\Delta\gamma$. Plus les chaînes greffées seront longues, plus leur adsorption sera importante avec pour conséquence une diminution de l'interpénétration comme nous pouvons le voir sur la figure I.2.16. Ceci a pour conséquence d'introduire une dépendance supplémentaire de I_{eq} par rapport à N et ne permet pas à nouveau, de décrire le degré d'interdigitation à l'équilibre par la seule variable

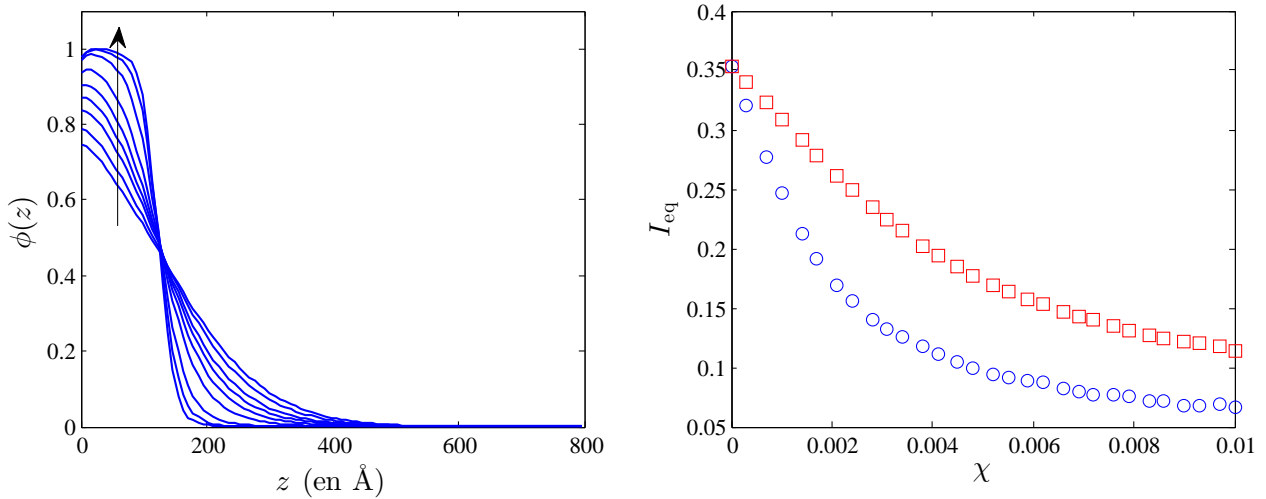


FIGURE I.2.15 – (Gauche) : Profils de densité calculés par SCF pour χ allant de 0 à 0.01 ($N = 2400$ et $\Sigma/\sigma_{\max} = 0.44$). La flèche indique les χ croissants.

(Droite) : Évolution de I_{eq} en fonction du paramètre d'interaction de Flory pour $N = 2400$ (\circ) et $N = 960$ (\square). Les autres paramètres du calcul sont : $\Delta\gamma = 0$, $\Sigma/\sigma_{\max} = 0.44$.

réduite Σ/Σ_{\max} lorsque $\Delta\gamma \neq 0$. Pour les paramètres d'adsorption correspondant nos échantillons ($\Delta\gamma/kT = 8.12 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-2}$), on observe qu'une augmentation de l'indice de polymérisation N de 250% à $\Sigma/\Sigma_{\max} = 0.44$ entraîne une diminution relative de I_{eq} d'environ 5%. Aux vues de la précision expérimentale et de la gamme d'indices de polymérisation utilisés pour la détermination de I_{eq} , cette variation n'est pas détectable dans nos expériences.

Interdigitation à l'équilibre en condition idéale :

Revenons aux prédictions de l'approche en champs auto cohérents en conditions dites « idéales » ($\chi = 0$ et $\Delta\gamma = 0$) afin de tester, dans ce cadre, l'hypothèse selon laquelle I_{eq} ne dépendrait que du paramètre Σ/Σ_{\max} . Sur la figure I.2.17 est tracée l'évolution de I_{eq} en fonction de Σ/Σ_{\max} pour quatre indices de polymérisation de chaînes greffées N différents, dans le cas idéal. On observe que toutes les courbes se superposent sur une même courbe maitresse à la précision numérique des calculs près.

Ces résultats montrent bien que l'évolution du degré d'interdigitation est uniquement pilotée par la valeur du paramètre réduit Σ/Σ_{\max} dans le cas idéal. C'est donc l'utilisation d'un fondu deutéré nécessaire à la création de contraste neutronique entre les chaînes greffées et les chaînes libres du fondu qui biaise cette dépendance. Notons aussi qu'il est expérimentalement impossible d'obtenir une surface idéale. L'ajustement de $\Delta\gamma$ avec les données expérimentales montrent que ce dernier n'est pas nul pour notre système expérimental, et nous avons vu que cela contribue sans doute à invalider la réduction du problème à la seule variable Σ/Σ_{\max} . Ces effets restent toutefois faibles pour un paramètre de Flory très faible comme celui entre le PSD et le PSH et pour une faible gamme en masse greffée. Nous retiendrons donc que l'on peut considérer que I_{eq} ne dépend que de Σ/Σ_{\max} , et que cela rend bien compte les données expérimentales présentées dans la figure I.2.13.

Une perspective intéressante de cette étude de I_{eq} consisterait à mesurer l'énergie d'adhésion d'une brosse de polymère en contact avec un fondu, en fonction des différents paramètres moléculaires par des tests de clivage. Ces mesures, couplées à nos données neutrons, permettraient alors de relier le pouvoir d'adhésion de la surface au degré d'interdigitation à l'équilibre caractérisé

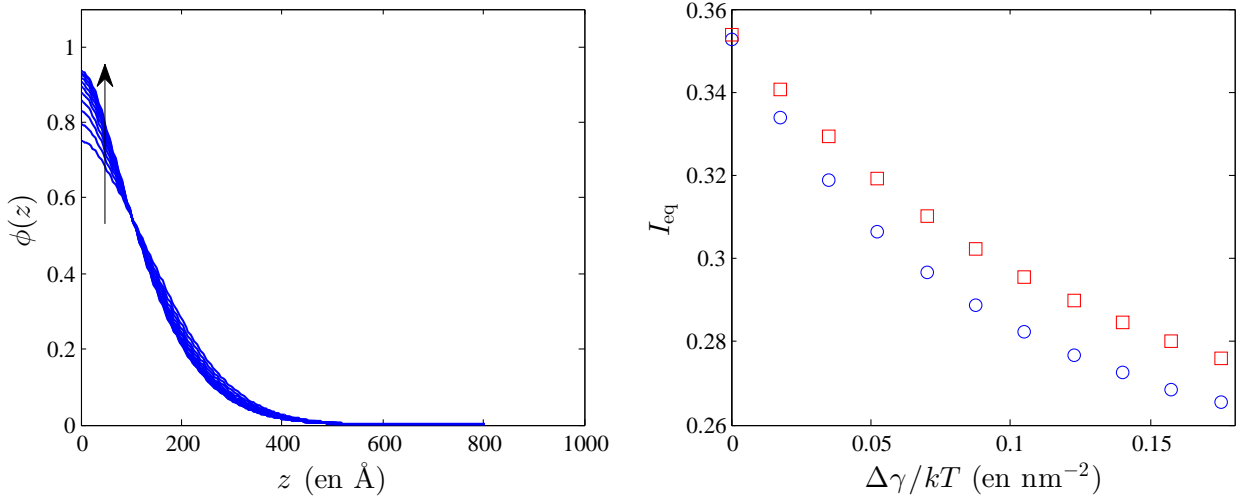


FIGURE I.2.16 – (Gauche) : Profils de densité calculés par SCF pour $\Delta\gamma$ allant de 0 à 0.17. La flèche indique les $\Delta\gamma$ croissants.

(Droite) : Évolution de I_{eq} en fonction du paramètre d'interaction avec la surface $\Delta\gamma/kT$. $\chi = 0$, $N = 2400$ et $\Sigma/\Sigma_{max} = 0.44$.

par réflectivité de neutron comme cela a été fait dans le cas de la cicatrisation de deux fondus incompatibles par Schnell *et al.* [74].

I.2.3.3 Discussion et modélisation de la cinétique d'interdigitation :

Intéressons-nous maintenant à la cinétique d'interdigitation entre la brosse et le fondu quantifiée par le temps caractéristique τ_{exp} . Les résultats expérimentaux montrent que cette quantité est une fonction croissante des trois paramètres du système : N , P et Σ (figure I.2.6 et I.2.5 page 67). Dans cette section, nous proposons de modéliser cette dépendance par rapport aux différents paramètres moléculaires afin d'expliquer les résultats expérimentaux.

Influence de la masse des chaînes greffées :

Nous avons vu au chapitre 1 que la dynamique des chaînes greffées diffère largement de celle de chaînes libres dans un fondu, car elles ne peuvent se mouvoir que par un processus de rétraction de bras. Ce mécanisme de relaxation a été mis en évidence expérimentalement pour les polymères en étoile par des mesures rhéologiques [25] qui sont en très bon accord avec le modèle de Milner et McLeish [34], mais il n'existe à ce jour aucune évidence expérimentale précise de ce mécanisme concernant les chaînes greffées en présence d'un fondu enchevêtré. Les résultats expérimentaux déjà présentés pour le temps de relaxation de trois brosses de même densité de greffage, mais d'indice de polymérisation N différents, et mises en contact avec le même fondu sont reportés sur la figure I.2.18. L'augmentation relative de τ_{exp} de plus de deux ordres de grandeur pour un paramètre N/N_e variant de 6 à 14 ne peut être associée à un processus de reptation, qui conduirait à une augmentation relative de τ_{exp} d'un ordre de grandeur seulement. Cette observation permet donc de conclure que le temps de relaxation des chaînes greffées est beaucoup plus sensible à l'indice de polymérisation des chaînes greffées que ne seraient des chaînes libres. Le modèle de Milner et McLeish prévoit que le temps de rétraction de bras est proportionnel à $\left(\frac{N}{N_e}\right)^{2.07} \exp(0.48 \frac{N}{N_e})$ [34]. Cette loi d'échelle a été testée sur nos données expérimentales en les ajustant par la fonction f

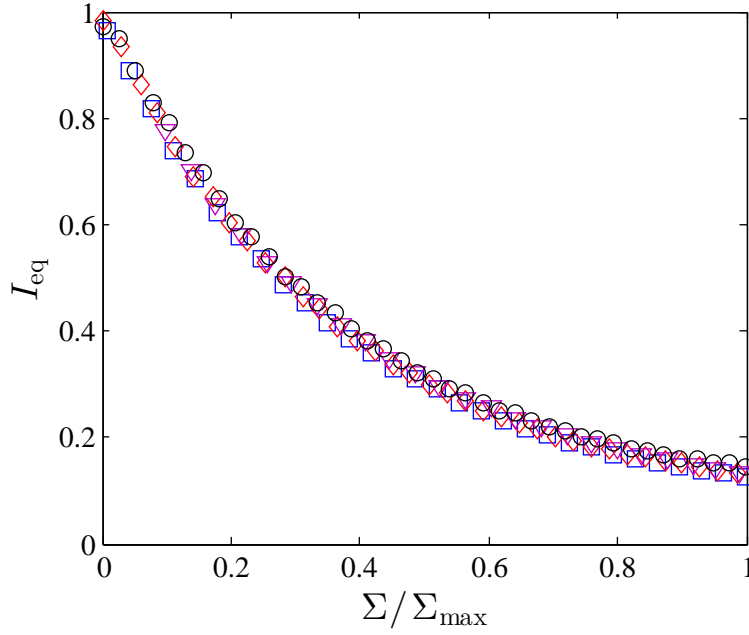


FIGURE I.2.17 – Évolution de I_{eq} en fonction de Σ/Σ_{max} dans le cas idéal ($\chi = 0$ et $\Delta\gamma = 0$) pour différentes masses de chaînes greffées. (○) $M_N = 20$ kg/mol; (□) $M_N = 50$ kg/mol; (◇) $M_N = 100$ kg/mol; (▽) $M_N = 250$ kg/mol.

définie par :

$$f\left(\frac{N}{N_e}\right) = f_0 \left(\frac{N}{N_e}\right)^{2.07} \exp(0.48 \frac{N}{N_e}) \quad (\text{I.2.12})$$

Le seul paramètre ajustable est f_0 . On remarque sur la figure I.2.18 que ce type d'ajustement permet globalement de bien rendre compte des données expérimentales avec cependant un léger écart pour le point défini par ($N/N_e = 11.3$; $\tau_{exp} = 11.3 \times 10^5$ s) qui correspond à la brosse n°6 du tableau I.2.1. Cette dernière possède un indice de polymolécularité de 1.5 supérieur à celui des autres masses greffées ce qui peut affecter de la cinétique de relaxation. Nous proposerons par la suite une façon de prendre en compte la polymolécularité des chaînes greffées. Il est clair qu'un nombre de points expérimentaux supplémentaires serait bienvenu afin de solidifier cette observation, mais il est relativement difficile expérimentalement d'obtenir des brosses de masses greffées différentes et ayant une même densité de greffage. De plus, chacune de ces données correspondent à un long temps de faisceau neutrons : la mesure d'un seul temps de relaxation τ_{exp} nécessite l'acquisition d'au moins 5 spectres de réflectivité neutrons (au moins 30 h d'exposition sous le faisceau de neutrons) correspondant à 5 recuits successifs. Il faut évidemment prendre en compte les durées lors des campagnes de réflectivité, ce qui ne permet pas de multiplier ces expériences. Cependant, compte tenu de la variation violente du temps de relaxation avec N , les trois points expérimentaux permettent d'établir que la cinétique d'interdigitation entre une brosse et un fondu est bien pilotée par un mécanisme de rétraction de bras.

Influence de la masse des chaînes libres :

Cette première ébauche de loi d'échelle (équation I.2.12) découlant directement du modèle de Milner et McLeish ne permet pas de rendre compte du ralentissement de la cinétique d'interdigitation lorsque l'indice de polymérisation du fondu P est augmenté. L'introduction de cette dépendance peut se faire en émettant l'hypothèse que le processus de relaxation est de type rétraction de bras, mais affecté par un processus de relaxation de contraintes qui correspond au

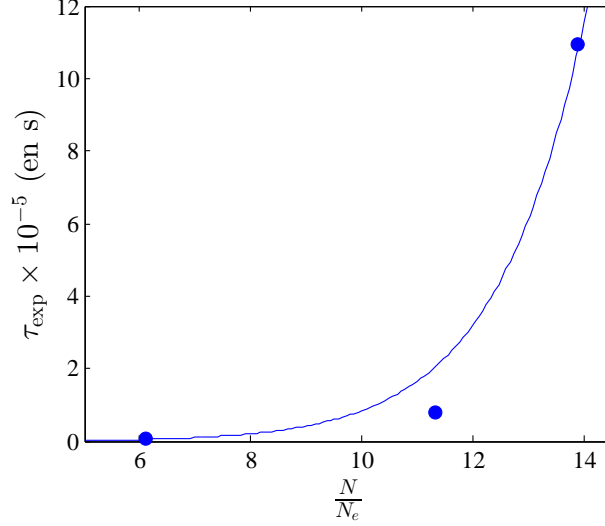


FIGURE I.2.18 – Temps caractéristique d'interdigitation τ_{exp} en fonction de N/N_e pour trois brosses de densités de greffage proches ($\Sigma \simeq 0.009$) et un indice de polymérisation du fondu identique ($P = 5048$). La ligne continue correspond à l'ajustement de données expérimentales par l'équation I.2.12.

renouvellement du tube d'Edwards de la chaîne greffée, piloté par la reptation des chaînes du fondu. Ce processus de relaxation est caractérisé par un coefficient de diffusion caractéristique noté $D_{\text{CR}} = \frac{D_0 N_e^3}{P^3 N}$ [2]. Comme nous l'avons décrit auparavant, l'expression du temps de rétraction de bras pour un fondu de polymère en étoile est donnée par l'expression suivante :

$$\tau_{\text{bras}} = \frac{a^2 N_e}{D_{\text{eff}}} \left(\frac{N}{N_e} \right)^{1.07} \exp \left(0.48 \frac{N}{N_e} \right) \quad (\text{I.2.13})$$

où D_{eff} est le coefficient de diffusion efficace de l'extrémité libre de la chaîne qui n'est autre que le coefficient de diffusion de Rouse dans le cas d'un fondu de polymère en étoile. Afin d'introduire le processus de relaxation de contraintes dans cette loi d'échelle, nous proposons donc de remplacer D_{eff} par le coefficient de diffusion de relaxation de contraintes D_{CR} [2], ce qui conduit à l'expression du temps relaxation suivante :

$$\begin{aligned} \tau_{\text{bras}} &= \frac{a^2 \zeta}{k T N_e} P^3 \left(\frac{N}{N_e} \right)^{2.07} \exp \left(0.48 \frac{N}{N_e} \right) \\ &= \frac{\tau_0}{N_e} P^3 \left(\frac{N}{N_e} \right)^{2.07} \exp \left(0.48 \frac{N}{N_e} \right) \end{aligned} \quad (\text{I.2.14})$$

Cette expression de τ_{bras} montre que la cinétique de relaxation du système est biaisée par la reptation des chaînes du fondu donnant lieu à une relaxation de contraintes qui va accélérer la rétraction des chaînes greffées. Plus l'indice de polymérisation des chaînes libres P sera important et moins ce processus de relaxation de contraintes sera rapide.

Influence de la densité de greffage Σ

À ce stade du développement du modèle en loi d'échelle, il reste à comprendre l'origine la dépendance en densité de greffage Σ pour la cinétique de relaxation du système. Nous proposons le mécanisme suivant : A l'état initial, les chaînes greffées sont toutes comprises dans une couche d'épaisseur $z^* = \Sigma N a$, inférieure à leur rayon de giration R_0 . Par conséquent, ces chaînes sont initialement confinées dans cette couche. L'énergie de confinement initiale $E_{\text{conf}}^{\text{ini}}$ associée est donnée

par la loi d'échelle suivante [2] :

$$E_{\text{conf}}^{\text{ini}} = \beta \left(\frac{R_0}{z^*} \right)^2 = \beta \left(\frac{\Sigma}{\Sigma_{\text{max}}} \right)^2 \quad (\text{I.2.15})$$

où β est un préfacteur dont nous ne connaissons pas la valeur. Cette énergie de confinement est directement reliée au paramètre $\Sigma/\Sigma_{\text{max}}$ qui pilote le degré d'interdigitation à l'équilibre comme nous l'avons vu précédemment. À la fin du processus d'interdigitation, les chaînes ne sont plus confinées et leur énergie de confinement finale est simplement donnée par : $E_{\text{conf}}^{\text{eq}} = \beta$. La relaxation d'une chaîne greffée peut alors être vue comme pilotée par un saut en énergie avec un temps caractéristique τ_{bras} . Le temps de relaxation peut ainsi être exprimé en s'inspirant de la loi d'Arrhenius :

$$\tau_{\text{rel}} = \tau_{\text{bras}} \exp \left(\frac{E_{\text{conf}}^{\text{eq}} - E_{\text{conf}}^{\text{ini}}}{kT} \right) \quad (\text{I.2.16})$$

Le développement de cette expression permet alors de préciser la dépendance de τ_{rel} vis-à-vis de tous les paramètres expérimentaux :

$$\tau_{\text{rel}} = \frac{\tau_0}{N_e} P^3 \left(\frac{N}{N_e} \right)^{2.07} \exp \left(0.48 \frac{N}{N_e} \right) \exp \left[-\beta \left(1 - \left(\frac{\Sigma}{\Sigma_{\text{max}}} \right)^2 \right) \right] \quad (\text{I.2.17})$$

Cette loi d'échelle prévoit ainsi un ralentissement de la cinétique d'interdigitation lorsque Σ , N et P augmentent, ce qui est qualitativement en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Comparaison avec les résultats expérimentaux

Afin de tester la loi d'échelle définie par l'équation I.2.17, nous avons tracé sur la figure I.2.19 l'évolution du temps de relaxation expérimental en fonction de $\tau_{\text{rel}} N_e / \tau_0$. Cette représentation permet de s'affranchir de la valeur de τ_0 comme paramètre ajustable et de tester la dépendance du temps de relaxation envers les différents paramètres moléculaires. L'unique paramètre β est ajusté afin que tous les points expérimentaux soient disposés le plus près possible d'une ligne droite de pente 1. Le meilleur ajustement est réalisé pour $\beta = 0.15$, ce qui correspond à une valeur de $\tau_0 = 1.6 \times 10^{-8}$ s. Une estimation de τ_0 à partir de mesures indépendantes du coefficient de diffusion D_{CR} de Green *et al.* [75] donne $\tau_0 = 3.5 \times 10^{-8}$ s ce qui est proche de la valeur obtenue par ajustement du paramètre β . En ce qui concerne la valeur du paramètre β , il n'y a pas à notre connaissance d'autres estimations de sa valeur. Sur la figure I.2.19, on observe que la loi d'échelle pour $\beta = 0.15$ est en bon accord avec les données expérimentales excepté pour deux points correspondant aux échantillons n°6 et 7 qui présentent une cinétique de relaxation plus rapide que celle prévue par l'équation I.2.17. Plusieurs éléments peuvent expliquer ces écarts. Il est possible encore une fois que cette différence soit due un indice de polymolécularité des chaînes greffées légèrement supérieur à celui des autres échantillons. En effet, τ_{rel} est extrêmement sensible à N , par conséquent une légère modification de la distribution en longueurs de chaînes de l'échantillon va élargir le spectre des temps de relaxation et changer la dynamique globale du système. De plus, la dépendance en densité de greffage du modèle ne tient pas compte de la distribution d'enchevêtrements entre les chaînes greffées et les chaînes libres du fondu. Dans le régime champignon ($\Sigma < 1/N$), les enchevêtrements le long d'une chaîne greffée sont uniquement dus aux chaînes libres et les chaînes greffées sont indépendantes les unes des autres. Pour $\Sigma > 1/N$, les chaînes greffées s'interpénètrent, ce qui peut donner lieu à des enchevêtrements entre chaînes greffées. Plus la densité de greffage sera importante, plus les d'enchevêtrements entre chaînes greffées vont remplacer les enchevêtrements entre chaînes libres et chaînes greffées. Ces deux types d'enchevêtrements ne relaxant pas à la même vitesse, les chaînes greffées ne peuvent plus être considérées comme indépendantes les unes des autres. Ce comportement collectif n'est pas pris en

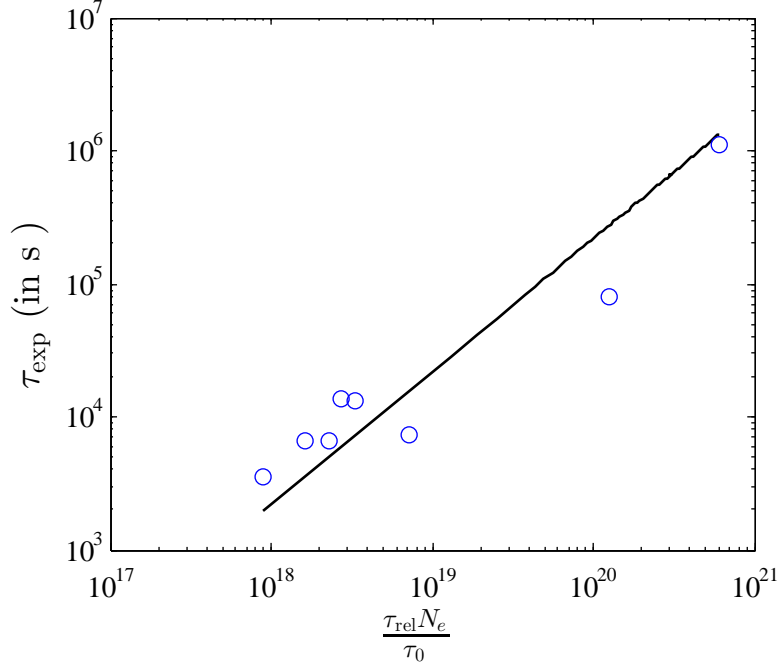


FIGURE I.2.19 – Temps de relaxation expérimentale en fonction de $\tau_{\text{rel}} N_e / \tau_0$ (équation I.2.17) pour $\beta = 0.15$. La ligne continue correspond à une pente de coefficient directeur égal à 1.

compte dans le modèle qui conduit à l'équation I.2.17. Nous retenons toutefois que ce modèle rend compte des dépendances principales de la cinétique de relaxation de chaînes greffées en fonction des différents paramètres moléculaires du système.

Effet de la polymolécularité :

Afin de voir comment l'indice de polymolécularité affecte la dynamique de relaxation de chaînes greffées, nous avons calculé le temps de relaxation efficace τ_{eff} d'une brosse de polymère ayant une distribution en indice de polymérisation $n(N)$, en postulant une dynamique décrite par l'équation I.2.17. Si l'on suppose que les chaînes greffées sont indépendantes les unes des autres, alors le temps effectif est donné par :

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \int \frac{n(N)}{\tau_{\text{rel}}(N)} dN \quad (\text{I.2.18})$$

où τ_{rel} est donné par l'équation I.2.17. Parmi les multiples expressions de $n(N)$ disponibles dans la littérature [76], nous avons choisi d'utiliser une distribution dite log-normale :

$$\begin{aligned} n(N) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{N\Delta} \exp\left(-\frac{(\log(N) - \log(N_0))^2}{2\Delta^2}\right) \\ N_0 &= N_w \exp\left(-\frac{3}{2}\Delta^2\right) \\ \Delta^2 &= \log\left(\frac{N_w}{N_n}\right) = \log(\text{IP}) \end{aligned} \quad (\text{I.2.19})$$

où N_n et N_w sont les indices de polymérisation moyens pondérés respectivement en nombre et en masse. Le calcul de τ_{eff} donné par l'équation I.2.18 ne peut se faire que de manière numérique. Nous avons donc tracé τ_{eff} en fonction de N_n pour différents indices de polymolécularité IP, comme reportés sur la figure I.2.20. On observe que le temps de relaxation effectif diminue de manière significative lorsque l'indice de polymolécularité est augmenté. Une augmentation de IP à N_n constant a pour conséquence d'augmenter la proportion de chaînes courtes, dont la contribution à τ_{eff} est la plus importante. Le temps de relaxation s'en retrouve par conséquent fortement diminué. Afin d'introduire la dépendance en indice de polymolécularité de manière semi-empirique

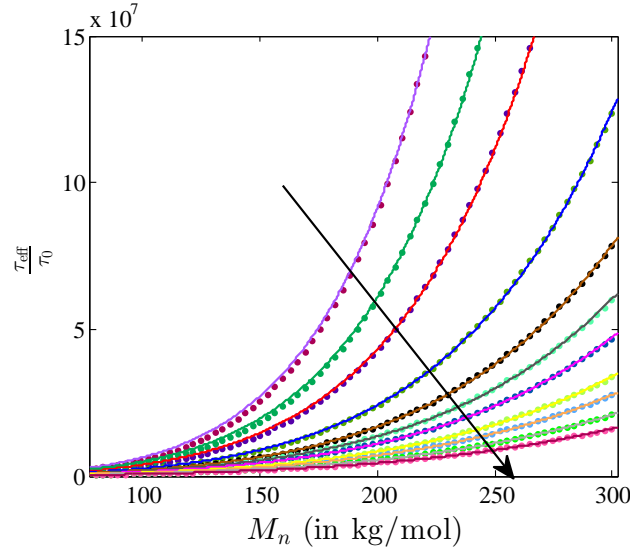


FIGURE I.2.20 – Temps de relaxation effectif adimensionné τ_{eff}/τ_0 en fonction de N_n/N_e pour des indices de polymolécularité allant de 1.11 à 1.61 et une épaisseur à sec initiale de $z^* = 100 \text{ \AA}$. La flèche indique les IP croissants : $IP = [1.11; 1.15; 1.19; 1.26; 1.32; 1.36; 1.40; 1.44; 1.50; 1.55; 1.61]$. Les lignes continues correspondent aux ajustements par l'équation I.2.20.

les données de τ_{eff} de la figure I.2.20 ont été ajustées par une fonction f d'expression :

$$f(N_n) = aN_n^{2.07} \exp(bN_n) \quad (\text{I.2.20})$$

où a et b sont les deux paramètres ajustables de la fonction f . Les évolutions de ces deux paramètres en fonction de l'indice de polymolécularité sont représentées sur la figure I.2.21. On observe que les deux paramètres a et b décroissent lorsque IP augmente et que leur évolution peut être relativement bien décrite par une loi de puissance donnant :

$$a \propto IP^{-4} \quad \text{et} \quad b \propto N^{-2.8} \quad (\text{I.2.21})$$

On peut ainsi exprimer le temps de relaxation effectif en fonction des différents paramètres moléculaires et de l'indice de polymolécularité en insérant ces lois de puissances dans l'expression de τ_{rel} (équation I.2.17), ce qui donne :

$$\tau_{eff} = \frac{\tau_0}{N_e} IP^{-4} \left(\frac{N}{N_e} \right)^{2.07} P^3 \exp \left(\frac{1}{IP^{2.8}} \left(0.48 \frac{N}{N_e} - \frac{0.15}{\sigma^2 N} \right) \right) \quad (\text{I.2.22})$$

L'introduction du paramètre IP a pour conséquence de changer les préfacteurs en dehors et à l'intérieur de la fonction exponentielle sans pour autant changer le mécanisme moléculaire de relaxation. Sur la figure I.2.22, on peut observer l'évolution des temps de relaxation expérimentaux en fonction du temps de relaxation effectif adimensionné $\tau_{eff}N_e/\tau_0$. Les résultats obtenus montrent que l'accord entre les données expérimentales et les prédictions de l'équation I.2.22 est bien meilleur que lorsque l'on ne tient pas compte de l'indice de polymolécularité. En particulier, les deux points correspondants aux échantillons les plus polydisperses (n°6 et 7) sont désormais bien alignés avec les autres. Ce modèle phénoménologique s'avère donc être un bon outil permettant d'estimer le temps de relaxation de brosses de polymère dans les gammes de paramètres moléculaires étudiés. Cette expression de τ_{eff} permettant d'introduire l'influence de la polymolécularité dépend de la famille de fonction choisie pour ajuster les données de la figure I.2.20. Nous avons tenté d'utiliser une autre famille de fonction g définie par $g(N_n) = aN_n^c \exp(bN_n)$ mais les ajustements obtenus ne sont pas meilleurs et la présence d'un paramètre ajustable supplémentaire rend l'analyse plus complexe, ne

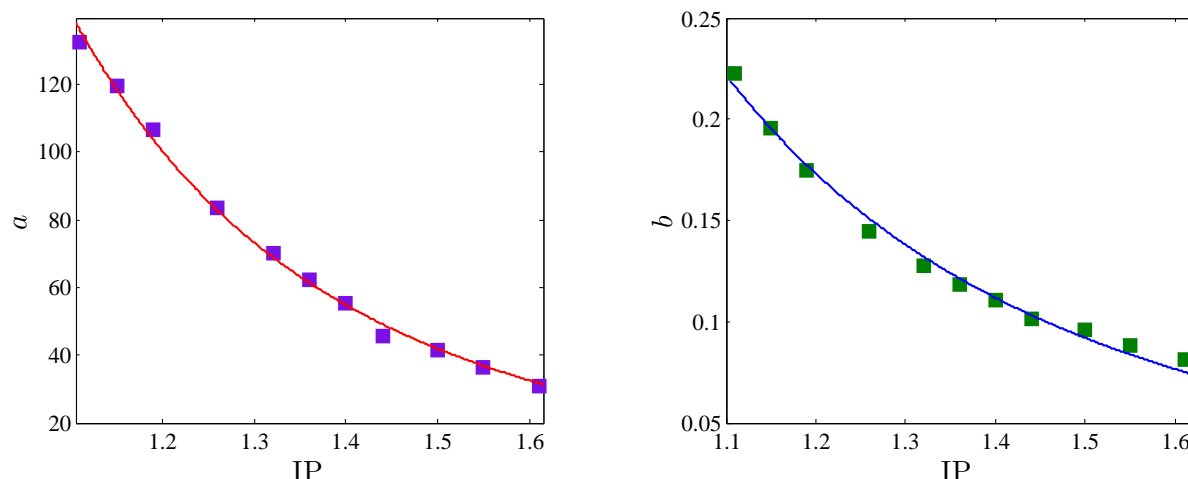


FIGURE I.2.21 – Évolution des paramètres a et b en fonction de l'indice de polymolécularité IP . Les lignes continues correspondent aux ajustements de a et b par une loi de puissance : $a \propto IP^{-4}$ et $b \propto IP^{-2.8}$.

permettant pas de révéler une dépendance simple vis-à-vis de l'indice de polymolécularité. De plus, nous avons observé numériquement que la forme de la distribution en masse de chaînes greffées influe également sur le temps de relaxation effectif et sa dépendance vis-à-vis de IP . Par conséquent, la donnée de N_n et de IP ne suffit pas pour prédire la dynamique de relaxation. La loi d'échelle proposée ici pour τ_{eff} est donc valide uniquement dans le cas d'une distribution en longueur de chaînes greffées log-normale et ne peut être considérée comme une loi universelle. Malgré cette non-universalité, ce modèle permet de bien faire apparaître le fait que l'indice de polymolécularité joue un rôle important sur la dynamique des chaînes greffées (ce qui est une conséquence évidente de la loi exponentielle eq. I.2.17) et que la seule prise en compte des deux premiers moments du profil de distribution en masse ne suffit pas pour caractériser le processus de relaxation.

Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre l'évolution des spectres de réflectivité de neutrons lors de la cicatrisation d'une interface composée d'une brosse de polymère initialement recroquevillée sur le substrat et mise en contact avec un fondu de polymère compatible. L'élaboration d'un programme d'inversion des spectres conservant l'excès de surface a permis de visualiser cette cinétique dans l'espace direct, à l'échelle moléculaire, grâce à l'obtention de profils de densité physiquement admissibles. Ces profils sont en bon accord avec les prédictions de la SCF lorsque le système est à l'équilibre. L'introduction du « degré d'interdigitation » a permis de quantifier avec précision d'une part la pénétration à l'équilibre des chaînes libres dans la brosse, et d'autre part, le temps caractéristique de cicatrisation de l'interface en fonction des paramètres moléculaires du système : N , P et Σ . Nous avons montré que le temps de relaxation du système est principalement piloté par l'indice de polymérisation des chaînes greffées et en dépend de manière exponentielle. Il s'agit là d'une signature du mécanisme moléculaire de rétraction de bras. En outre, ce temps de relaxation dépend plus faiblement de l'indice de polymérisation des chaînes libres du fondu et de la densité de greffage. La dépendance vis-à-vis de ces trois paramètres moléculaires est en bon accord avec les prédictions d'un modèle en loi d'échelle qui prend en compte la rétraction du bras des chaînes greffées pilotée par le confinement initial de ces chaînes et accélérée par la relaxation des contraintes entre chaînes greffées et chaînes libres liée à la reptation du fondu. Les résultats de cette étude

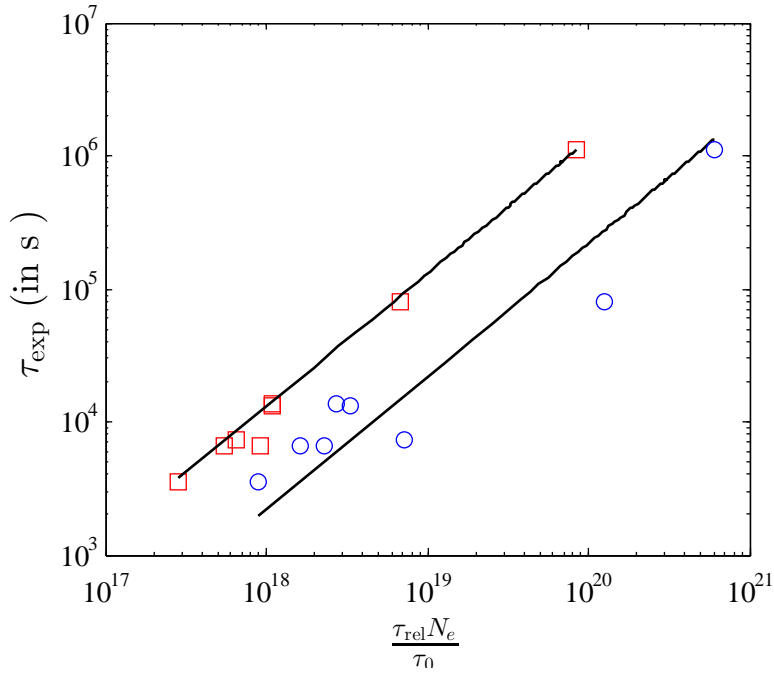


FIGURE I.2.22 – Évolution de du temps de relaxation expérimentale τ_{exp} en fonction de (□) $\tau_{\text{eff}} N_e / \tau_0$ et (○) $\tau_{\text{rel}} N_e / \tau_0$. Les lignes droites sont des guides de pente 1 ($\tau_{\text{exp}} \propto \tau_{\text{eff}}$).

montrent également que la distribution de longueur des chaînes greffées influe de manière significative sur la cinétique de relaxation du système. Cette influence est une conséquence immédiate de la dépendance exponentielle en masse des chaînes greffées. Nous avons proposé une quantification de cet effet qui s'avère être important du point de vue des applications.

En ce qui concerne la conformation des chaînes greffées à l'équilibre, l'utilisation de la SCF, nous a permis de simuler un grand nombre de profils de densité en faisant varier les différents paramètres expérimentaux. Cette étude numérique a permis de montrer que le degré d'interdigitation à l'équilibre est piloté par le seul paramètre $\Sigma / \Sigma_{\text{max}}$ lorsque $\chi = 0$ et qu'il n'y a pas d'affinité préférentielle entre les chaînes et le substrat ($\Delta\gamma = 0$). Bien que ce ne soit pas le cas pour nos échantillons, nous avons montré que le paramètre $\Sigma / \Sigma_{\text{max}}$ est dominant dans nos gammes de paramètres du fait de la faiblesse du paramètre χ entre le PSH et le PSD ainsi que de la faiblesse des interactions avec la surface. $\Sigma / \Sigma_{\text{max}}$ détermine la distribution d'enchevêtrements entre les chaînes greffées et le fondu. Il pilote la transmission de contrainte lors par exemple d'expérience de friction ou d'adhésion. La relation entre ce degré d'interdigitation à l'équilibre et les propriétés mécaniques, plus particulièrement la friction reste encore mal connue. C'est pourquoi nous avons entrepris d'étudier la pénétration fondu/brosse lorsqu'un taux de cisaillement constant est appliqué sur un tel système.

Chapitre I.3

Interdigitation entre une brosse et un fondu de polymère cisailé

Introduction

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre 1, la présence de chaînes ancrées à la surface d'un substrat solide modifie singulièrement la transmission de contrainte visqueuse exercée par un écoulement de polymère liquide. À de faibles taux de cisaillement, les enchevêtrements entre chaînes greffées et chaînes libres viennent réduire la vitesse de glissement à la paroi par rapport à un écoulement sur une surface idéale. Les mesures expérimentales de vitesses de glissement à la paroi pour de tels systèmes, effectuées par Gilles Massey, Emmanuel Durliat *et al.* [77, 17] ont permis de montrer qu'à partir d'un taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}^*$, la longueur de glissement est une fonction croissante de la vitesse jusqu'à atteindre une limite supérieure b_∞ . Le modèle de Françoise Brochard [50] permet de rendre compte de ces observations expérimentales en s'appuyant sur un mécanisme moléculaire décrivant un étirement graduel des chaînes greffées jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'enchevêtrements entre les chaînes libres et les chaînes greffées. Ce modèle permet de décrire l'influence des paramètres moléculaires sur les différents régimes de friction avec un très bon accord avec les expériences. Cependant, il n'existe pas à ce jour de preuve expérimentale directe du changement de conformation des chaînes greffées lors de l'entrée dans le régime de friction marginale et au-delà. La réflectivité de neutrons s'avère être une technique de choix permettant de sonder la conformation des chaînes à une interface brosse/fondu grâce au contraste neutronique créé par substitution isotopique. Deux stratégies sont envisageables pour étudier la conformation de chaînes greffées cisillées par réflectivité de neutrons :

La première consiste à cisailier l'échantillon sous le faisceau de neutrons grâce à un rhéomètre [78, 79, 80]. Cette méthode nécessite de travailler à des températures supérieures à T_g afin que le fondu soit liquide. Il est également nécessaire d'exercer un taux de cisaillement homogène sur toute la surface de l'échantillon afin que toutes les chaînes en surface soient dans le même régime de friction et possèdent par conséquent la même conformation. Ceci impose de travailler en géométrie cône-plan, ce qui peut poser problème lors de l'utilisation de fondus très visqueux. Nous avons opté pour autre manière d'étudier ce système qui consiste à créer un écoulement de type Couette-Plan sur la brosse de polymère à une température supérieure à T_g (figure I.3.1). Le système est alors refroidi très rapidement sous T_g afin de geler la conformation des chaînes greffées dans leur configuration cisillée, puis de caractériser leur configuration par réflectivité de neutrons. L'étape de trempe doit être suffisamment rapide pour que les chaînes greffées n'aient pas le temps de relaxer vers leur configuration à l'équilibre. Par conséquent, le temps de refroidissement du système doit être largement inférieur au temps caractéristique d'interdigitation que nous avons déterminé dans le chapitre précédent. Une telle stratégie permet en outre d'étudier la cinétique de retour

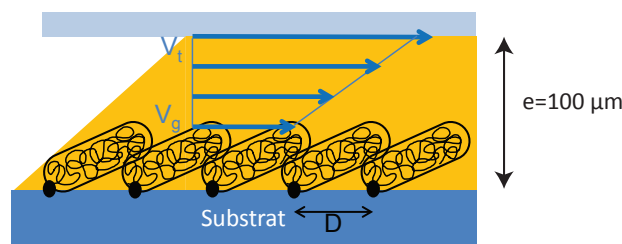


FIGURE I.3.1 – Schéma d'un écoulement de fondu de type Couette-Plan sur une brosse de polymère.

à l'équilibre d'une brosse préalablement cisailée par des recuits successifs comme nous l'avons fait pour l'interdigitation. Nous présenterons tout d'abord dans ce chapitre la fabrication des échantillons ainsi que le montage expérimental permettant de les cisailier. Dans un deuxième temps, nous présenterons les résultats expérimentaux décrivant la conformation de brosses cisillées et leur cinétique d'équilibration, puis nous proposerons des pistes d'interprétation pour les quelques résultats obtenus de ces expériences très délicates.

I.3.1 Préparation des échantillons

Le cisaillement en géométrie Couette-Plan d'un système composé d'une brosse de polymère en contact avec un fondu nécessite une épaisseur de fondu beaucoup plus importante que dans le cas de l'interdigitation, pour des raisons évidentes liées à la difficulté de maintenir avec précision deux surfaces de grandes dimensions parallèles l'une à l'autre. Nous avons donc fabriqué des films de PSD bien plus épais que pour les expériences d'interdigitation (environ $100 \mu\text{m}$ au lieu de 400 nm). Pour cela, on étale 3.5 mL d'une solution de PSD dans le toluène (100 mg/mL) sur un wafer de silicium de diamètre 2 pouces en s'assurant que toute la surface soit recouverte. Le système est mis dans une boîte de pétri contenant quelques gouttes de toluène et recouverte d'un entonnoir afin que l'évaporation se fasse lentement comme schématisé sur la figure I.3.2. Si l'évaporation est trop rapide, le film fabriqué possèdera un grand nombre de microfractures qui vont diffuser les neutrons. Cette diffusion non spéculaire a pour conséquence de fausser les données. La solution est laissée à évaporer dans une étuve à 40°C pendant une nuit entière. In fine, le film de polystyrène est composé d'une zone plane au centre d'environ $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur et de 4 cm de diamètre, qui est entourée d'un bourrelet d'environ $300 \mu\text{m}$ d'épaisseur se formant à cause de l'effet « tache de café » [81]. Ce bourrelet est ensuite retiré par un simple découpage au scalpel. La partie plane du film est alors déposée sur la brosse de polystyrène sur laquelle on a étalé finement au préalable une goutte de toluène. Le solvant permet ici de coller le film par capillarité sans former de bulle à l'interface brosse/fondu. Afin d'éliminer le solvant restant, l'échantillon est chauffé à 130°C sous vide pendant plus de 8 fois le temps caractéristique d'interdigitation. À la fin de ce recuit, les chaînes greffées sont équilibrées. On dépose ensuite des copeaux de polytyrène deutéré issus du bourrelet sur le film de PSD ainsi que des cales en aluminium de $140 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Une lame de silice de 12 mm d'épaisseur (Silice fondue, Thorlabs) dont une surface a été rendue rugueuse par abrasion est appuyée sur l'échantillon à une température de 140°C à l'aide d'une presse hydraulique dont la charge est fixée à $2.5 \times 10^3 \text{ N}$. La pression exercée sur le polymère liquide est ici suffisante pour que ce dernier s'étale jusqu'au contact entre les cales et la lame de verre (figure I.3.3). L'échantillon est monté sur le dispositif de cisaillement que nous avons développé et dont le principe de fonctionnement est présenté ci-dessous.

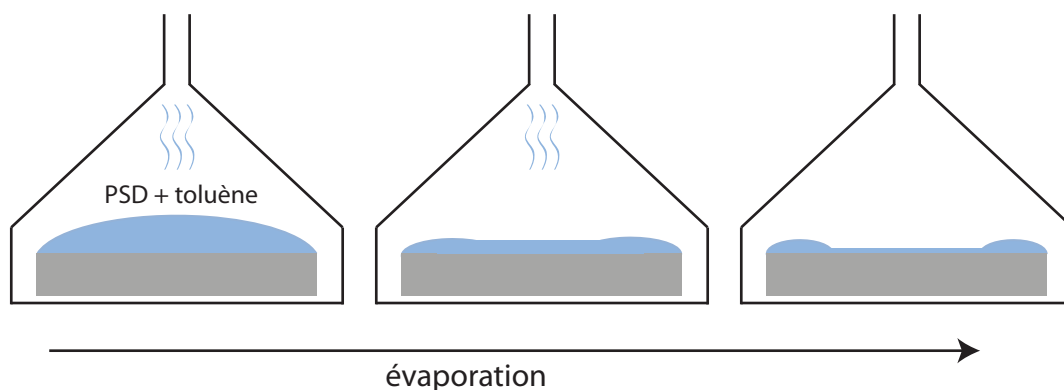


FIGURE I.3.2 – Schéma du protocole de préparation d'un film de polystyrène deutéré par évaporation d'une solution de PSD dans une enceinte quasi fermée.

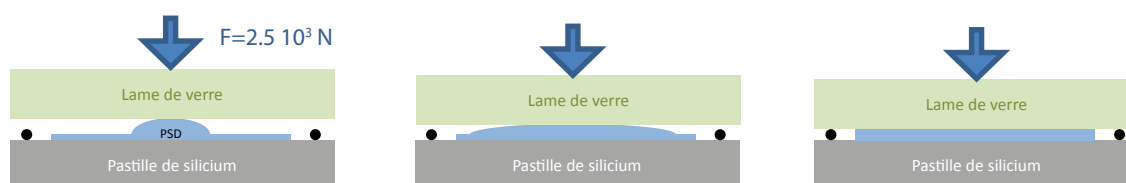


FIGURE I.3.3 – Schéma de l'étalement du fondu de PSD sous l'action d'une presse hydraulique à une température supérieure à T_g

I.3.2 Dispositif expérimental de cisaillement

Dans cette section, nous décrivons les différentes parties du dispositif expérimental que nous avons développé afin de cisailier un fondu de PSD compris entre une lame de verre et une pastille de silicium, sur laquelle sont greffées les chaînes de la brosse, puis d'effectuer une trempe rapide du système. Toutes les actions mécaniques du montage sont pilotées par ordinateur par l'intermédiaire d'un microcontrôleur MBED (LPC1768). L'interface utilisateur permettant de contrôler le montage a quant à elle été élaborée sur LabView grâce à l'aide du service instrumentation du Laboratoire de Physique des Solides.

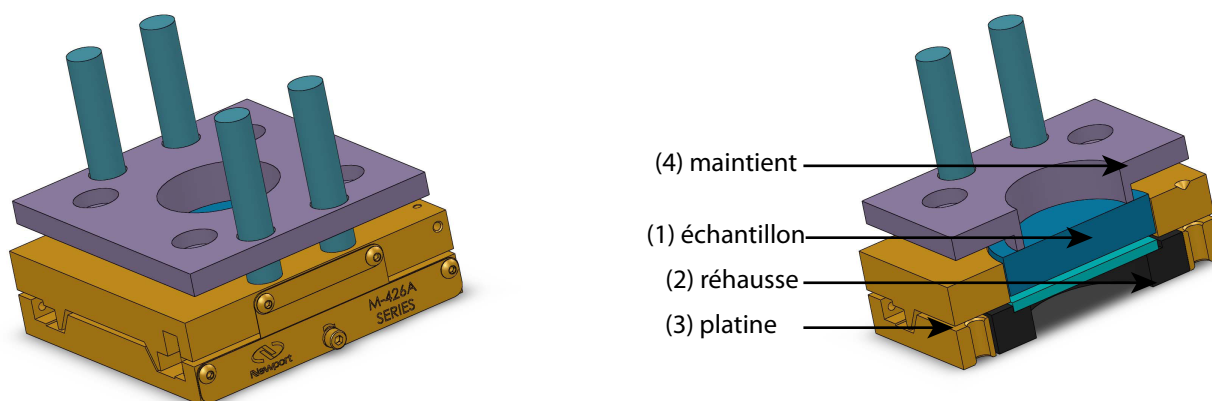


FIGURE I.3.4 – Schéma de la cellule de cisaillement.

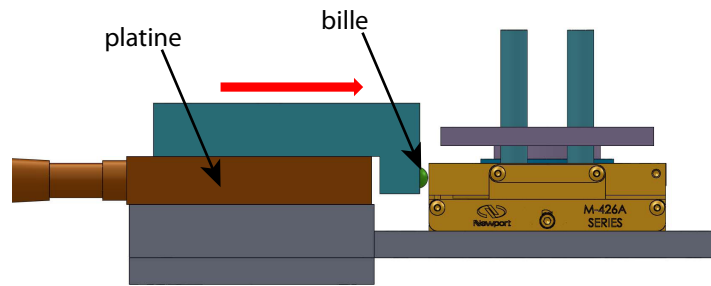


FIGURE I.3.5 – Schéma de la platine de déplacement poussant sur la cellule de cisaillement.

I.3.2.1 Cellule de cisaillement

L'échantillon ((1) figure I.3.4) est placé sur un support en duraluminium (2) et encastré dans l'ouverture d'une platine de déplacement (3) (Newport M-426A). Le support échantillon permet de rendre le wafer de silicium solidaire de la partie inférieure de la platine de déplacement et la lame de verre solidaire de la partie supérieure. Le maintien de l'ensemble est assuré par un plaque (4) visée sur la platine par 4 vis BTR, ce qui permet d'éviter le décollement de la lame de verre lors du cisaillement.

Le cisaillement est réalisé par l'intermédiaire d'un moteur pas-à-pas entraînant une plaque mobile venant pousser sur la partie supérieure de la platine de la cellule par l'intermédiaire d'une bille en acier comme représenté sur la figure I.3.5. Cette bille permet de s'affranchir du mauvais alignement entre la plaque et la platine de la cellule afin de ne pas exercer de torsion sur la lame de verre. Le moteur pas à pas est quant à lui couplé à une boîte de vitesse qui permet d'augmenter le couple exercé sur la platine de déplacement et d'obtenir une grande gamme de vitesse (0.5 Å.s^{-1} à 70 μm.s^{-1}).

I.3.2.2 Dispositif de chauffage

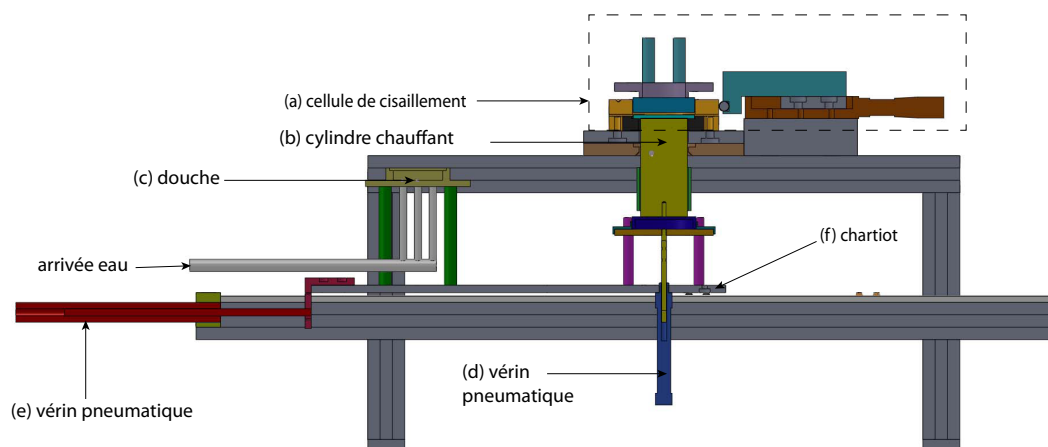


FIGURE I.3.6 – Vu en coupe du dispositif de cisaillement. Le cylindre chauffant est ici mis en contact avec l'échantillon.

La cellule de cisaillement (a) est montée sur l'étage supérieur d'un portique constitué de barres d'aluminium comme représenté sur la figure I.3.6. La partie inférieure du portique est constituée d'un chariot (f) sur lequel est monté un cylindre (b) pouvant être chauffé par l'intermédiaire d'un collier chauffant (Acim Jouanin, 185 W). La mesure de la température du cylindre est réalisée par un thermocouple de type K relié à un régulateur de température PID (REX CB100). Le chauffage

de l'échantillon se fait alors par la mise en contact du cylindre chauffant avec l'échantillon grâce à un vérin pneumatique double action (d) commandé par un distributeur. Du fait des pertes thermiques, la température de l'échantillon n'est pas strictement la même que celle du cylindre chauffant. Il est très important de connaître la température de l'échantillon, car c'est elle qui va contrôler le temps de relaxation des chaînes greffées après cisaillement. Malheureusement, il n'est pas possible de mesurer la température des échantillons in situ, car leur épaisseur est trop fine et la présence d'un thermocouple dans l'entrefer viendrait gêner la réflexion des neutrons. Par conséquent nous avons calibré thermiquement le dispositif de chauffage et mesuré le temps nécessaire pour que la température de l'échantillon se stabilise à une valeur constante. Tous les échantillons présentés dans cette étude seront chauffés à une température de 130°C. La durée nécessaire à la stabilisation de la température à 130°C est de 120 min. Cette température représente un compromis. Elle est suffisamment élevée pour que la viscosité du fondu ne soit pas trop élevée au regard de la résistance mécanique du montage. Et, elle n'est pas trop élevée pour éviter la dégradation des surfaces greffées et permettre un passage assez rapide sous T_g lors de la trempe.

I.3.2.3 Dispositif de trempe

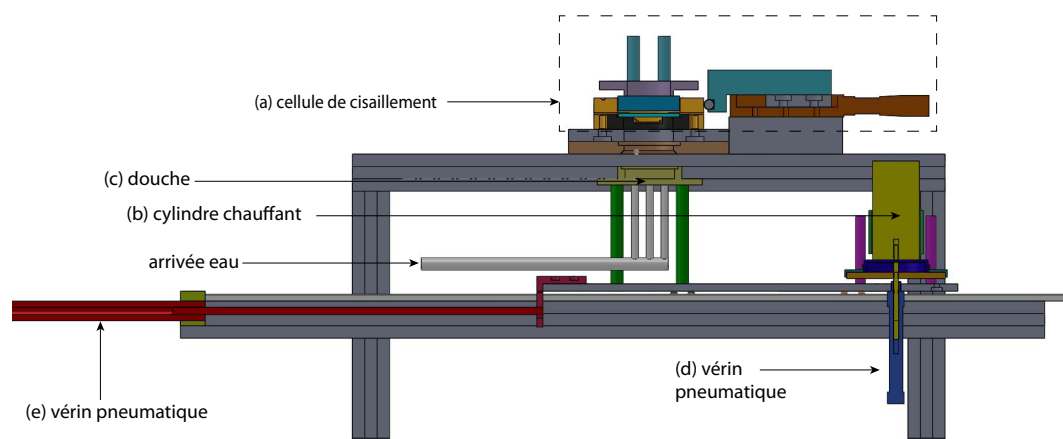


FIGURE I.3.7 – Vue en coupe du montage de cisaillement. Le cylindre chauffant est en position basse et la douche est placée sous l'échantillon afin de le refroidir.

À la fin du cisaillement, le cylindre chauffant (b) retourne dans sa position basse et le chariot (f) est translaté par l'action d'un vérin pneumatique double action afin de placer une douche (c) sous l'échantillon comme représenté sur la figure I.3.7. Cette douche est constituée de 6 tuyaux en nylon de diamètre 6 mm (Legris) reliés à une électrovanne. Une fois la douche en position, l'électrovanne est actionnée afin de propulser un jet d'eau de ville filtrée et pressurisée à 3.4 bar sous l'échantillon. Cette étape de trempe est très importante, car elle doit être suffisamment rapide pour pouvoir geler la conformation des chaînes greffées dans leur configuration cisailée. Nous avons tracé sur la figure I.3.8 l'évolution de la température de l'échantillon en fonction du temps durant de la séquence de trempe. L'origine des temps $t = 0$ correspond ici au début de l'abaissement du cylindre chauffant qui coïncide avec l'arrêt du cisaillement de l'échantillon. Le temps nécessaire au cylindre chauffant pour retrouver sa position basse et laisser place à la douche est de 2 secondes. Durant ce laps de temps, la température de l'échantillon passe de 130 à 115°C. À $t = 2$ s, l'électrovanne est ouverte entraînant une diminution brutale de la température de l'échantillon de 115 à 74°C en moins d'une seconde, puis elle se stabilise lentement aux alentours de 20°C. Ces mesures montrent que le temps nécessaire pour que la température de l'échantillon passe sous $T_g = 100^\circ\text{C}$ est de moins de 3 s. Le temps durant lequel les chaînes greffées ne sont plus cisailées au-dessus de T_g est donc d'au plus

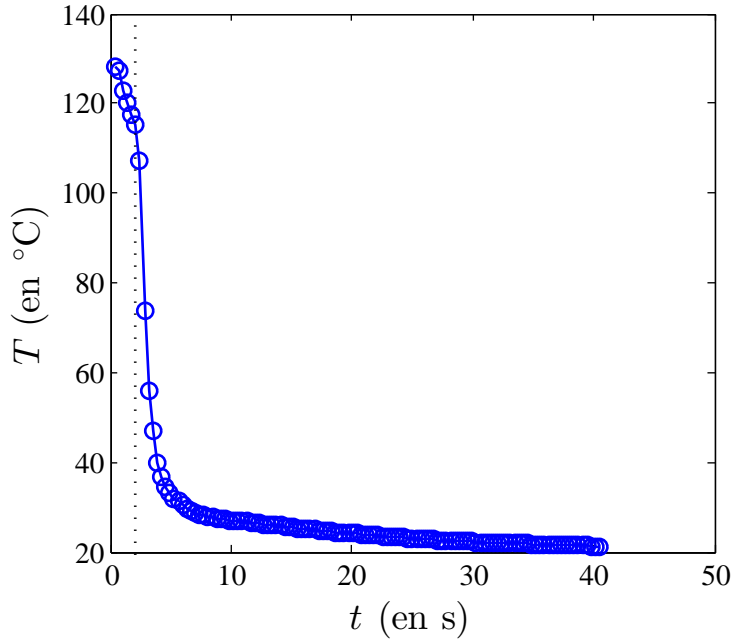


FIGURE I.3.8 – Évolution de la température lors de la trempe de l'échantillon. L'origine des temps correspond au lancement de la séquence de trempe. La ligne pointillée correspond à l'ouverture de l'électrovanne de la douche.

de 3 s à 130°C. Ceci correspond à 41 s à 120°C en utilisant la WLF. Ce temps caractéristique de refroidissement est 85 fois plus court que le plus petit temps de relaxation des chaînes greffées que nous avons mesuré lors de l'étude en interdigitation présentée dans le chapitre I.2. Par conséquent, le dispositif expérimental que nous avons développé permet à priori de geler les chaînes de surface dans leur configuration cisailée.

I.3.2.4 Déroulement d'une expérience de cisaillement

Une expérience de cisaillement d'un échantillon composé d'un fondu de polystyrène deutéré compris entre une lame de verre et un wafer de silicium sur lequel reposent les chaînes greffées se décompose donc en 4 étapes :

- L'échantillon est chauffé par l'intermédiaire du cylindre chauffant à une température de 130°C.
- Lorsque la température de l'échantillon est stabilisée, la lame de verre est translatée sur une distance de 5 mm à vitesse contrôlée.
- À la fin du cisaillement, le système de chauffage est rapidement retiré de l'échantillon et un jet d'eau vient refroidir l'échantillon rapidement sous T_g .
- L'échantillon est ensuite retiré du montage et séché sous flux d'azote.

Les spectres de réflectivité neutrons de chaque échantillon cisailé sont alors mesurés sur le spectromètre EROS du CEA Saclay. Afin d'obtenir la réflectivité pour une gamme de vecteurs d'onde q suffisamment grande (de 0.005 à 0.11 Å⁻¹), les données ont été collectées à deux angles d'incidence (1.39° et 2.5°) avec un temps d'acquisition de 2 h pour le premier angle et de 4 h pour le deuxième. Concernant l'inversion des spectres de réflectivité, nous n'avons pas trouvé de forme analytique de profil de densité permettant un bon ajustement des données. Nous avons par conséquent développé un programme d'inversion de spectre utilisant un profil défini par un nombre de points N_S reliés entre eux par un par des morceaux de polynômes du troisième degré (*Cubic Spline Interpolation*) comme présenté dans la section I.1.4.3 du chapitre I.1. L'ajustement de la

position des nœuds du profil est assuré par un algorithme d'essai-échec contraint par l'excès de surface de la brosse déterminé au préalable par ellipsométrie. Une fois l'acquisition du spectre de réflectivité neutrons de l'échantillon cisailé effectué, ce dernier est mis à recuire au four à vide à une température supérieure à la température de transition vitreuse du polystyrène. Ce recuit permet de laisser progressivement relaxer le système cisailé jusqu'à l'équilibre.

I.3.2.5 Limites du dispositif expérimental

Le principe de fonctionnement du dispositif expérimental de cisaillement que nous avons développé étant établi, il est maintenant important de se pencher sur les limites des conditions d'utilisation de ce dernier que nous décrivons brièvement dans cette section.

Résistance mécanique

Nous avons utilisé des fondus de polystyrène deutéré de masses de 325 kg/mol et 525 kg/mol afin de pouvoir comparer les résultats expérimentaux avec ceux obtenus lors des expériences d'interdigitation. Ces fondus ont une viscosité très élevée à la température du cisaillement ($\eta_P(525k, 130^\circ\text{C}) = 4 \times 10^{14} \text{ Pa.s}$). En supposant un taux de cisaillement $\dot{\gamma} = 0.1 \text{ s}^{-1}$, la contrainte visqueuse exercée sur le wafer de silicium est d'environ $\sigma = 4 \times 10^{13} \text{ Pa}$. Cette contrainte est bien trop importante pour pouvoir être à la fois produite par le système de cisaillement et encaissée par le montage expérimental. Le glissement à la paroi, en réduisant le taux de cisaillement à vitesse d'entraînement donnée de la lame de silice, permet de réduire significativement la contrainte encaissée par le wafer de silicium et laisse une fenêtre de paramètres expérimentaux permettant le cisaillement de nos échantillons. Cependant, la contrainte exercée reste très élevée, et limite la gamme de taux de cisaillement accessibles. Typiquement, pour une épaisseur de fondu de $70 \mu\text{m}$ et une vitesse d'entraînement de $70 \mu\text{m.s}^{-1}$ le wafer de silicium se brise. De plus, la présence de défauts sur les bords de la pastille silicium a tendance à la fragiliser, ce qui a pour conséquence de réduire encore la contrainte maximale pouvant être supportée par l'échantillon. La grande viscosité du fondu ne permet pas non plus de régler avec précision le parallélisme entre la pastille de silicium et la lame de verre. Lorsque le désalignement est trop important, le cisaillement de l'échantillon initie une fracture à l'interface entre la lame de silice et le fondu et la brosse de polymère ne subit alors aucun cisaillement. Cette fracture peut également se produire au sein même du fondu (*Shear Banding*). Il n'y a alors aucun indicateur visuel de la création d'une bande de cisaillement, contrairement au décollement de la lame supérieure. Le seul moyen d'observer si le cisaillement a bien été appliqué sur l'échantillon est alors de mesurer son spectre de réflectivité neutrons.

Estimation du taux de cisaillement

Dans ce dispositif, seules la vitesse d'entraînement de la lame de verre et l'épaisseur de l'entrefer sont contrôlées. L'éventuelle vitesse de glissement à la paroi ne peut être mesurée, ce qui ne permet pas de déterminer le taux de cisaillement réel exercé sur la brosse. Cette quantité détermine cependant le régime de friction auquel sont soumises les chaînes greffées et par conséquent à priori leur conformation. C'est pourquoi il est primordial d'estimer l'ordre de grandeur du taux de cisaillement. Nous avons tenté une telle estimation de $\dot{\gamma}$ en transposant au polystyrène les données expérimentales d'Emmanuelle Durliat [17] sur le glissement d'un fondu de PDMS sur une surface greffée. D'après le modèle de Françoise Brochard, la vitesse d'entraînement correspondant à l'entrée dans le régime marginal V_t^* c'est-à-dire la vitesse d'entraînement correspondant à une vitesse de glissement à la paroi V^* est donnée par :

$$V_t^* = \frac{kT\sqrt{N_e}}{a^2\eta_P} \left(\frac{h\Sigma}{aN_e} + \frac{1}{N} \right) \quad (\text{I.3.1})$$

On remarque que V_t^* est inversement proportionnel à la viscosité du fondu de polymère. Pour un fondu de PDMS de masse molaire $M_P = 970$ kg/mol dont la viscosité est $\eta(\text{PDMS}, 970\text{k}) = 1.6 \times 10^5$ Pa.s et une épaisseur de fondu de $10 \mu\text{m}$, la vitesse d'entraînement V_t^* mesurée est de $V_t^* = 50 \mu\text{m.s}^{-1}$ [17]. Si l'on extrapole ces résultats à un fondu de viscosité équivalente au fondu de polystyrène utilisé, le seuil de vitesse d'entraînement est 10^9 fois plus petit.

Si l'on s'intéresse au deuxième seuil de vitesse V_t^{**} pour lequel il y a découplage entre les chaînes libres du fondu et les chaînes ancrées, on peut montrer que $V_t^{**} \propto \frac{N}{N_e} V_t^*$. Les chaînes que nous avons étudiées possèdent au maximum 14 enchevêtrements ce qui correspond à une vitesse d'entraînement $V_t^{**} \approx 10^{-7} \mu\text{m.s}^{-1}$. Notre dispositif expérimental ne permet clairement pas d'atteindre de si faibles vitesses de cisaillement. De plus, le temps nécessaire pour effectuer un cisaillement sur une distance de 5 mm serait de 2000 ans ! Par conséquent, toutes les brosses de polystyrène sont cisailées au-delà du régime marginal où l'on s'attend à ce que la conformation des chaînes greffées soit modifiée par le cisaillement. C'est ce que nous allons vérifier au moyen de la réflectivité de neutrons.

I.3.3 Résultats expérimentaux et discussion

Dans cette section nous regroupons l'ensemble des résultats expérimentaux de réflectivité neutrons obtenus pour des brosses de polystyrène cisailées. Les profils de densités mesurés seront ensuite comparés aux profils de densité calculés par champs auto cohérents comme dans le chapitre précédent.

I.3.3.1 Conformation sous cisaillement

Résultats

La figure I.3.9 présente le spectre de réflectivité d'un échantillon juste après avoir exercé le cisaillement et la trempe ainsi que le spectre du même échantillon après recuit durant 6 h à 140°C . On observe directement l'influence du cisaillement dans l'espace indirect. La réflectivité de l'échantillon cisailé est bien supérieure à celle de l'échantillon après recuit dans une gamme de vecteur d'onde q s'étendant de 0.01 à 0.03 \AA^{-1} . On distingue même une faible frange d'interférence. Cette augmentation de la réflectivité indique que l'interface entre les chaînes greffées et le fondu est devenue plus abrupte sous l'effet du cisaillement. Par conséquent, nous pouvons affirmer indépendamment de l'ajustement des données expérimentales que le cisaillement influence le degré d'interpénétration entre les chaînes greffées et le fondu. L'analyse des profils de densité associés aux spectres neutrons montre directement l'influence du cisaillement sur la conformation des chaînes greffées. On peut observer sur la figure I.3.9 que le profil de densité après cisaillement est d'une part, moins étendu et d'autre part beaucoup plus abrupte. En outre, la fraction volumique en monomères appartenant aux chaînes greffées est égale à 1 sur les 70 premiers Angströms depuis l'interface. Par conséquent, nous montrons directement pour la première fois que les chaînes libres du fondu sont expulsées du voisinage de l'interface lorsque le système est cisailé à un taux de cisaillement supérieur au seuil du régime marginal ($\dot{\gamma} > \dot{\gamma}^*$).

Sur la figure I.3.9, on observe que le recuit de l'échantillon cisailé permet à la brosse de se rééquilibrer. Après 6 h de recuit à 140°C la réflectivité ainsi que le profil de densité ne sont plus influencés par le recuit. De plus, le profil de densité après recuit est en bon accord avec les prédictions de la SCF qui est une prédiction à l'équilibre. Le temps de recuit est cent fois plus long que le temps caractéristique d'interdigitation mesuré précédemment et semble donc être largement suffisant pour que la brosse retrouve sa conformation à l'équilibre. L'expérience de cisaillement a été répétée sur plusieurs échantillons possédant des paramètres moléculaires différents. Les résultats

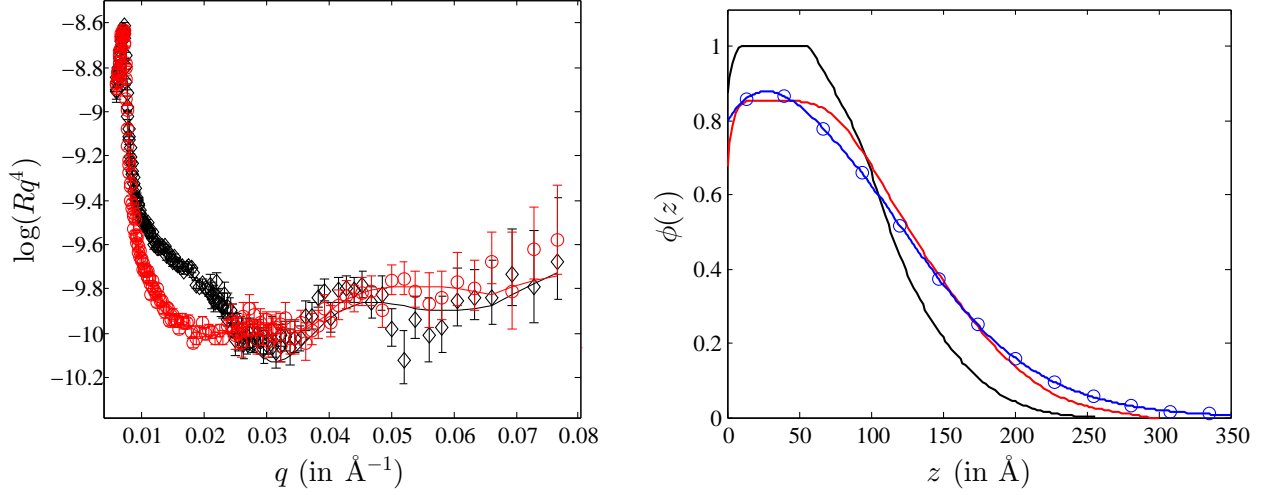


FIGURE I.3.9 – (Gauche) : Spectres de réflectivité d’une brosse de polystyrène cisailée (\diamond) et recuit 6 et 11 h à 140°C (\circ). Les lignes continues correspondent aux meilleurs ajustements des données expérimentales.

(Droite) : Profils de densité correspondants aux meilleurs ajustements des spectres neutrons avec le même code de couleurs. Les cercles bleus correspondent profil simulé par SCF.

Les paramètres moléculaires de l’échantillon sont : $M_N = 110$ kg/mol, $M_P = 525$ kg/mol, $\Sigma = 0.02$. Vitesse de cisaillement $V_t = 7 \mu\text{m.s}^{-1}$, épaisseur de fondu $e = 140 \mu\text{m}$.

expérimentaux sont présentés sur les figures I.3.10 et I.3.11. Pour chaque échantillon, on observe une augmentation de la réflectivité dans la même gamme de vecteurs d’onde¹. On observe toujours sur les profils de densité que le cisaillement a pour effet d’expulser les chaînes libres de fondu du voisinage de l’interface et de diminuer l’extension du profil de densité. De la même manière que pour les expériences d’interdigitation, il est possible de quantifier la pénétration du fondu dans la brosse en calculant le degré d’interdigitation² I . Les évolutions de I pour les trois échantillons des figures I.3.11, I.3.10 et I.3.9 dans leur configuration cisailée et équilibrée sont représentées sur la figure I.3.12. On observe bien que le cisaillement a pour conséquence de systématiquement réduire le degré d’interdigitation comme indiqué par les profils de densité correspondants. On remarque que les valeurs du degré d’interdigitation en configurations cisillées sont très proches les unes des autres ($I \approx 0.14$) quelle que soit la masse des chaînes greffées, la densité de greffage ou le taux de cisaillement appliqué.

Discussion

Ces résultats expérimentaux montrent clairement que le cisaillement a pour effet d’expulser les chaînes libres de la brosse. Le modèle de Françoise Brochard [51, 50] prédit un tel découplage entre chaînes libres et chaînes greffées pour des taux de cisaillement supérieurs à $\dot{\gamma}^* = \frac{\Sigma}{a^3} \frac{kT}{\eta_P \sqrt{N_e}}$. L’estimation du taux de cisaillement appliqué sur les brosses par notre dispositif expérimental montre que le taux de cisaillement est largement supérieur à ce seuil. Par conséquent, nos résultats expérimentaux sont en bon accord avec les prédictions du modèle théorique. Cette expulsion des chaînes libres a pour conséquence de réduire le nombre d’enchevêtrements entre la brosse et le fondu. Ces enchevêtrements contrôlent la transmission de contrainte visqueuse exercée par l’écou-

1. Le spectre de réflectivité pour l’échantillon recuit sur la figure I.3.11 présente une diminution de la réflectivité à grand vecteur qui est due à l’apparition de petites bulles d’air probablement créées par des traces de solvant.

2. $I = \frac{\int_0^{z^*} (1 - \phi(z)) dz}{z^*}$

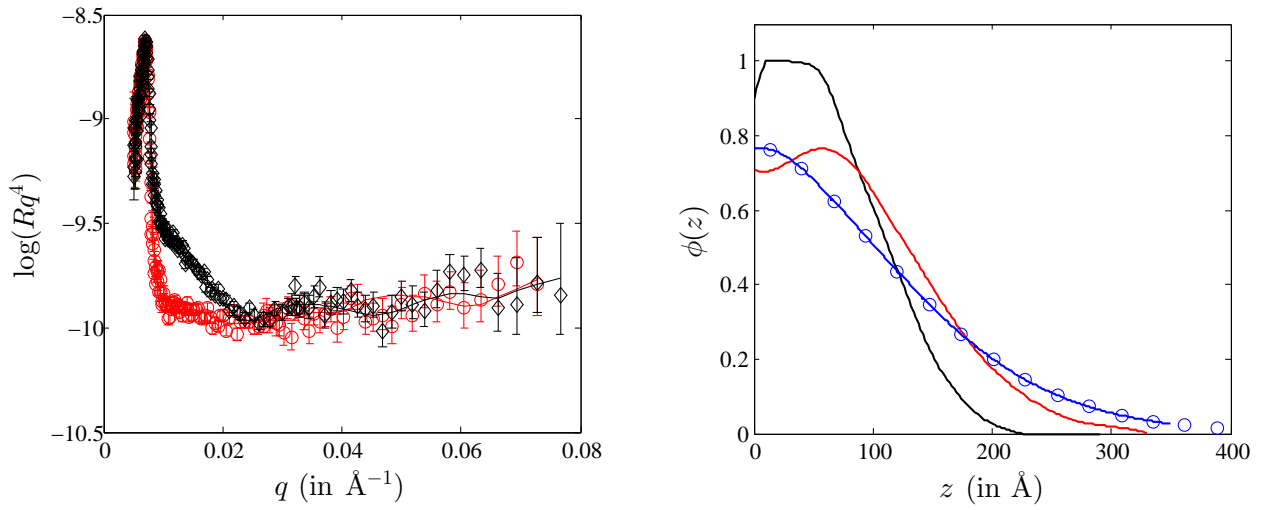


FIGURE I.3.10 – (Gauche) : Spectres de réflectivité d'une brosse de polystyrène cisailée (\diamond) et recuit 7 h à 140°C (\circ). Les lignes continues correspondent aux meilleurs ajustements des données expérimentales.

(Droite) : Profils de densité correspondants aux meilleurs ajustements des spectres neutrons avec le même code de couleurs. Les cercles bleus correspondent profil simulé par SCF.

Les paramètres moléculaires de l'échantillon sont : $M_N = 204 \text{ kg/mol}$, $M_P = 327 \text{ kg/mol}$, $\Sigma = 0.01$. Vitesse de cisaillement $V_t = 1 \text{ }\mu\text{m.s}^{-1}$, épaisseur de fondu $e = 70 \text{ }\mu\text{m}$.

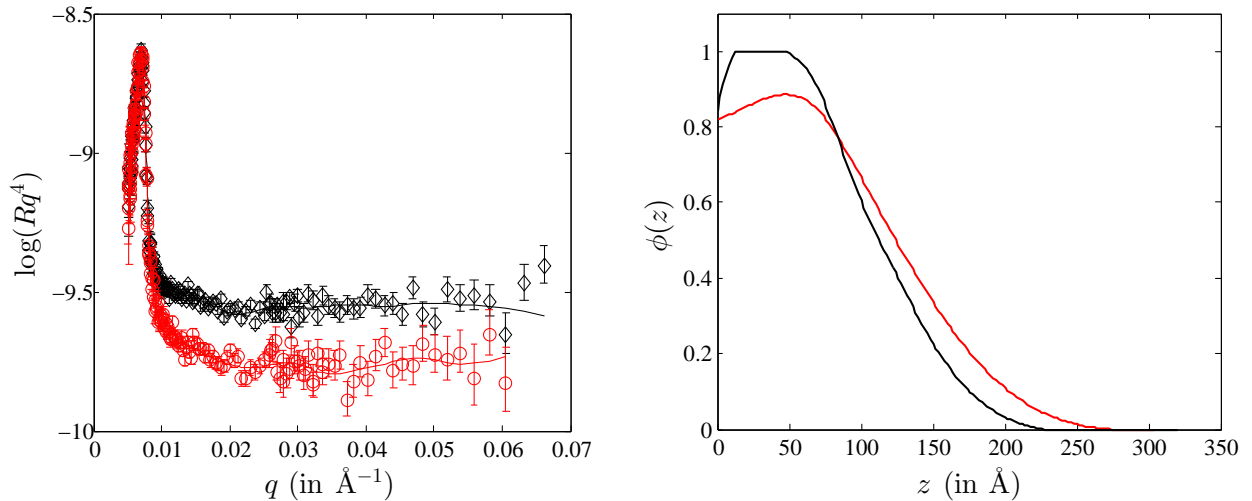


FIGURE I.3.11 – (Gauche) : Spectres de réflectivité d'une brosse de polystyrène cisailée (\diamond) et recuit 7 h à 140°C (\circ). Les lignes continues correspondent aux meilleurs ajustements des données expérimentales.

(Droite) : Profils de densité correspondants aux meilleurs ajustements des spectres neutrons avec le même code de couleurs. Les cercles bleus correspondent profil simulé par SCF.

Les paramètres moléculaires de l'échantillon sont : $M_N = 250 \text{ kg/mol}$, $M_P = 327 \text{ kg/mol}$, $\Sigma = 0.0079$. Vitesse de cisaillement $V_t = 50 \text{ }\mu\text{m.s}^{-1}$, épaisseur de fondu $e = 90 \text{ }\mu\text{m}$.

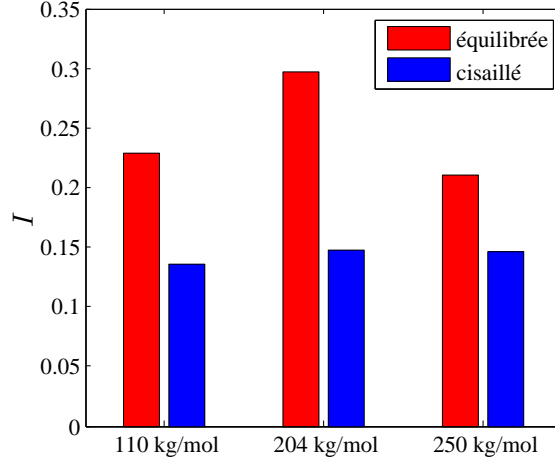


FIGURE I.3.12 – Degré d'interdigitation I entre une brosse et un fondu pour les trois échantillons présenté figure I.3.11, I.3.10 et I.3.9 en configuration cisailée et équilibrée.

lement du fondu. Lorsque leur nombre devient suffisamment faible, on passe d'un régime de friction de type *enchevêtré* à un régime de friction de type *Rouse* pour des taux de cisaillement supérieurs à $\dot{\gamma}^*$. Les profils de densité permettent de déterminer le degré d'interdigitation, cependant, ils ne donnent pas accès directement au nombre d'enchevêtrements N_{bf} entre une chaîne greffée et les chaînes du fondu. Nous proposons ici une manière d'estimer cette quantité à partir des profils de densité. On suppose un enchevêtrement brosse/fondu est créé au bout de N_e contacts binaires entre les chaînes libres du fondu et une chaîne greffée. Cette hypothèse permet de définir le nombre d'enchevêtrements qu'une chaîne greffée possède avec les chaînes libres du fondu noté N_{bf} :

$$N_{bf} = \frac{1}{N_e \Sigma a} \int \phi(z)(1 - \phi(z)) dz \quad (I.3.2)$$

En approximant $\phi(z)$ par sa valeur moyenne à l'équilibre $\bar{\phi} \approx \Sigma \sqrt{N}$, le nombre d'enchevêtrements à l'équilibre N_{bf}^{eq} est donné par :

$$N_{bf}^{eq} \approx \frac{N}{N_e} (1 - \Sigma \sqrt{N}) = \frac{N}{N_e} \left(1 - \frac{\Sigma}{\Sigma_{\max}}\right) \quad (I.3.3)$$

Cette expression fait apparaitre ici encore une fois le paramètre $\frac{\Sigma}{\Sigma_{\max}}$ qui contrôle la distribution des enchevêtrements le long d'une chaîne greffée à l'équilibre. Pour $\Sigma = \Sigma_{\max}$, il n'y a pas d'interdigitation entre la brosse et le fondu et l'on trouve bien $N_{bf} = 0$. Cependant, il est à noter que cette expression ne tient pas en compte l'effet d'une éventuelle orientation des chaînes qui ne peut pas être mesurée par réflectivité de neutrons. Plus précisément, si les chaînes libres et greffées sont orientées dans une même direction à profil de densité donné, le nombre de contacts binaires reste inchangé, mais l'orientation conduit à un nombre d'enchevêtrements plus faible comme lors de la rhéofluidification des fondus de polymère [82]. L'hypothèse selon laquelle les enchevêtrements découlent d'un certain nombre de contacts est donc fragile, car les enchevêtrements reflètent une propriété dynamique collective des chaînes de polymère. La quantité N_{bf} peut donc être vue ici comme une variante du degré d'interdigitation pouvant refléter le nombre d'enchevêtrements en faisant l'hypothèse que les chaînes libres ne sont pas orientées sous l'influence du cisaillement, ce que nous supposons par la suite. Nous avons tracé sous forme d'histogramme la quantité N_{bf} sur la figure I.3.13 pour les échantillons des figures I.3.9, I.3.10 et I.3.11 en configuration cisailée et équilibrée. Concernant les configurations équilibrées, on observe que plus la masse molaire des

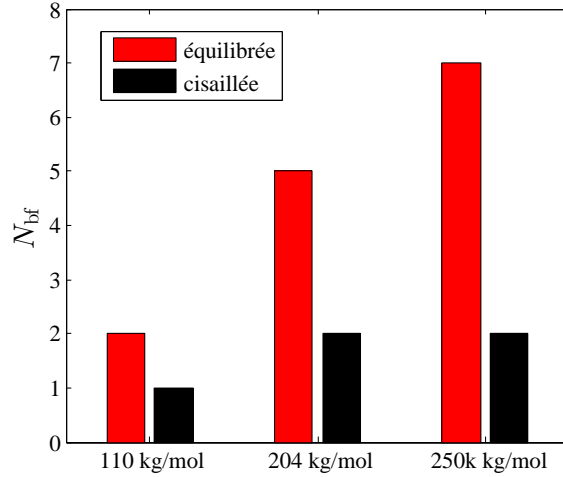


FIGURE I.3.13 – Nombre moyen d’enchevêtrements entre une chaîne greffée et le fondu, N_{bf} , défini par l’équation I.3.2 pour trois échantillons en configuration cisaillée et équilibrée.

chaînes greffées est élevée, plus elles sont enchevêtrées avec le fondu comme on pouvait s’y attendre. On remarque également que le nombre d’enchevêtrements N_{bf} est d’au plus deux pour les échantillons cisaillés. Cette observation permet d’illustrer le découplage entre les chaînes libres et les chaînes greffées de manière plus quantitative que par la simple observation des profils de densité. Théoriquement, la valeur minimale de N_{bf} est d’un enchevêtrement pour deux raisons. Premièrement, le temps de trempe de l’échantillon ($\tau_{trempe} = 41$ s à 120°C) est environ 10 fois plus long que le temps de Rouse pour une portion de chaîne de longueur N_e ($\tau_e \approx 5$ s à 120°C). Par conséquent, le système de trempe n’est pas assez rapide pour court-circuiter la première étape du mécanisme d’interdigitation proposée dans le modèle de O’Connor et Mc Leish [38] qui prédit une pénétration rapide d’un blob d’enchevêtrement sur un temps caractéristique τ_e . Deuxièmement, lors du cisaillement l’extrémité libre d’une chaîne greffée a la possibilité de relaxer sur un blob d’enchevêtrement du fait de sa grande mobilité [51].

I.3.3.2 Cinétique de relaxation de chaînes cisaillées

Résultats

Après avoir établi expérimentalement que le cisaillement d’une brosse de polymère à des taux de cisaillement supérieurs au taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}^*$ découple les chaînes greffées du fondu en modifiant leur profil de densité, nous nous sommes intéressés à la cinétique d’équilibration d’une brosse préalablement cisaillée. Pour ce faire, nous avons procédé à des temps de recuit moins longs que pour les échantillons précédents. Nous pouvons alors comparer la cinétique d’équilibration d’une brosse cisaillée avec la cinétique d’interdigitation d’une brosse initialement recroquevillée sur le substrat (chapitre I.2).

Le spectre de réflectivité d’une brosse cisaillée et recuite pendant 30 min puis 2 h à 120°C ainsi que les profils de densité correspondants sont tracés sur la figure I.3.14. On observe à nouveau que le cisaillement expulse les chaînes libres du fondu au voisinage de l’interface avec le substrat. Après 30 min de recuit, le profil de densité s’étend et la fraction volumique à l’interface diminue, témoignant de la migration des chaînes libres du fondu vers l’interface. Cependant, on remarque que pour 2 h de recuit, le spectre de réflectivité ainsi que le profil de densité restent inchangés. En comparant, les prédictions de la SCF avec le profil de densité recuit, on remarque que la configuration des chaînes après 30 min et 2 h de recuit reste dans un état hors équilibre. Pour comparaison, nous

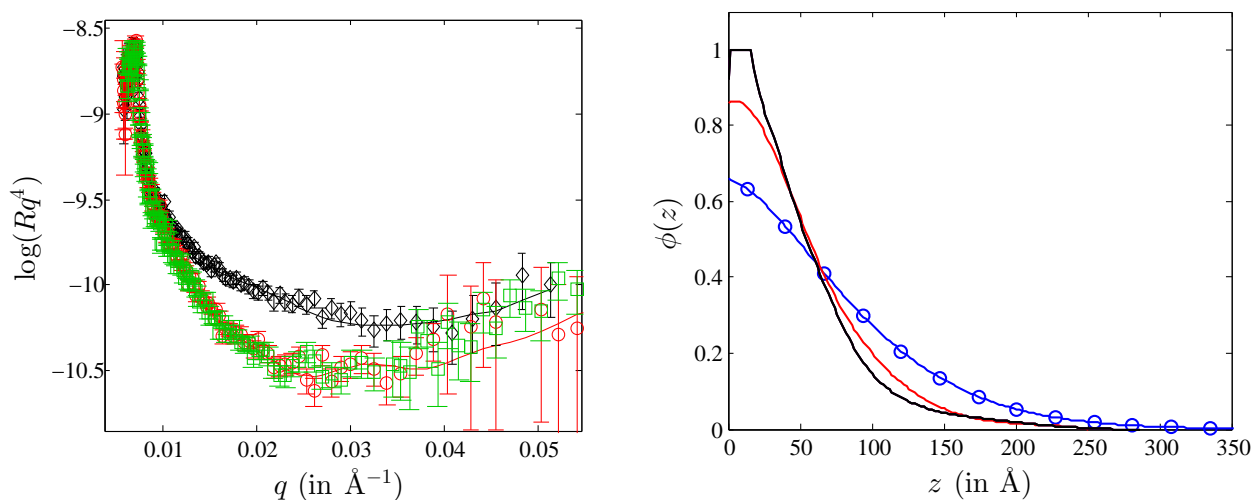


FIGURE I.3.14 – (Gauche) : Spectres de réflectivité d’une brosse de polymère cisailée (\diamond) et recuit 30 min à 120°C (\circ) et 2 h à 120°C (\circ). Les lignes continues correspondent au meilleur ajustement des données expérimentales.

(Droite) : Profils de densité correspondants aux meilleurs ajustements des spectres neutrons avec le même code de couleurs. Les cercles bleus correspondent profil simulé par SCF.

Les paramètres moléculaires de l’échantillon sont : $M_N = 110$ kg/mol, $M_P = 570$ kg/mol, $\Sigma = 0.01$. Vitesse de cisaillement $V_p = 1$ $\mu\text{m.s}^{-1}$, épaisseur de fondu $e = 70$ μm .

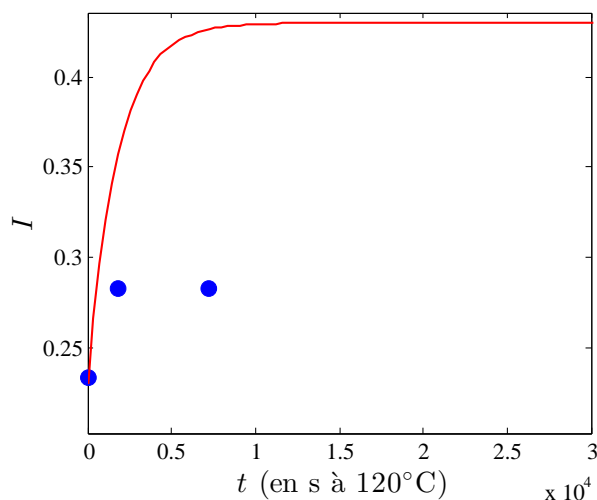


FIGURE I.3.15 – Évolution du degré d’interdigitation I en fonction du temps de recuit pour une brosse de polystyrène préalablement cisailée : $M_N = 110$ kg/mol, $M_P = 570$ kg/mol, $\Sigma = 0.01$. Vitesse de cisaillement $V_p = 1$ $\mu\text{m.s}^{-1}$, épaisseur de fondu $e = 70$ μm . La ligne continue correspond à la cinétique attendue en interdigitation simple.

avons superposé sur la figure I.3.15 l'évolution du degré d'interdigitation en fonction du temps de recuit pour la brosse cisailée et la courbe d'évolution vers l'équilibre en interdigitation. Bien que nous n'ayons pas réussi à obtenir la cinétique complète d'équilibration, faute de temps, on déduit de ces données que la cinétique de relaxation d'une brosse cisailée au préalable diffère très largement de celle en interdigitation simple. Par conséquent le cisaillement affecte la dynamique de relaxation des chaînes greffées.

Discussion

Une quantité plus importante de résultats expérimentaux serait nécessaire afin de proposer un mécanisme moléculaire expliquant ce changement de dynamique, mais nous pouvons nous aventurer à proposer plusieurs hypothèses. Les profils de densité de brosses cisailées au-dessus du taux de cisaillement critique que nous avons mesurés montrent qu'il y a découplage entre le fondu et la brosse. Cependant, la réflectivité de neutron ne peut ici nous renseigner sur l'étirement des chaînes greffées. Cet étirement postulé par le modèle Brochard/de Gennes a pour conséquence d'éloigner de manière significative l'extrémité libre du point d'ancrage de la chaîne. Le modèle de O'Connor et McLeish [38] prend en compte cet étirement dans le cas où le fondu est remplacé par un élastomère et montre qu'il inhibe la pénétration des chaînes lors de la première excursion de l'extrémité libre dans le réseau. La chaîne greffée doit donc rétracter sa portion de chaîne ayant pénétré dans le réseau pour pouvoir réduire son étirement latéral en pénétrant dans un tube adjacent au tube initial comme nous l'avons schématiquement représenté sur la figure I.3.16. Ce mécanisme de rétraction latérale suivie d'une pénétration partielle dans le réseau se produit jusqu'à ce que la chaîne greffée atteigne sa configuration à l'équilibre avec un temps caractéristique τ proportionnel au temps de rétraction de bras :

$$\tau \propto \tau_{\text{bras}} \left[1 - \exp \left(-\frac{L}{L_0} \right) \right] \quad (\text{I.3.4})$$

où L_0 est une distance caractéristique ne dépendant pas de N . Ce modèle montre bien que le temps de pénétration d'une chaîne dans un réseau est d'autant plus long qu'elle est plus étirée. Dans notre système expérimental, les chaînes greffées ne sont pas en contact avec un élastomère, mais un fondu. Le processus de relaxation que nous venons de décrire ne s'applique donc que pour des temps inférieurs au temps de reptation des chaînes libres. Au-dessus de ce temps, la relaxation de contraintes entre chaînes libres et greffées permet de renouveler le tube d'Edwards des portions de chaînes greffées ayant pénétré le fondu. Les chaînes greffées peuvent donc s'équilibrer sans que leur extrémité n'ait besoin de revenir à l'origine du tube. Le temps de reptation du fondu pour l'échantillon de la figure I.3.15 est estimé à $\tau_{\text{rep}} = 2 \times 10^5$ s, ce qui est dix fois plus long que le dernier recuit subi par le système. On peut donc ici penser que c'est le mécanisme d'entrées et sorties de l'extrémité de chaîne qui pilote la cinétique de relaxation aux premiers instants de la relaxation. En supposant que les chaînes cisailées sont plus étirées que dans les expériences d'interdigitation simple, le temps total nécessaire à l'équilibration du système serait donc plus long comme le montrent nos données expérimentales.

I.3.3.3 Proposition d'expérience

Afin de valider cette hypothèse sur le mécanisme moléculaire régissant la relaxation de brosses cisailées, nous devons accéder à leur état d'étirement. Une manière d'accéder à cette quantité est d'utiliser la diffusion de neutron surfacique en incidence rasante (GISANS) qui consiste à mesurer l'intensité du faisceau de neutrons en dehors du plan d'incidence [83]. Cette technique est sensible au contraste de densité de longueur de diffusion dans le plan de l'interface sondée. Il est donc nécessaire dans ce cas de fabriquer une brosse composée de chaînes greffées hydrogénées et deutérées avec une densité de greffage des chaînes greffées hydrogénées inférieure à $1/N$ afin

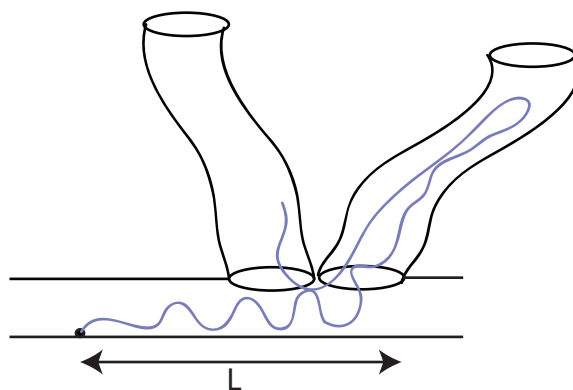


FIGURE I.3.16 – Schéma d'une chaîne greffée étirée dont l'extrémité libre pénètre dans un nouveau tube adjacent.

qu'elles ne soient pas interpénétrées. Cette condition assure un facteur de structure des chaînes deutérées bien défini pour se concentrer uniquement sur le facteur de forme. Enfin, le fondu doit être dans ce cas deutéré afin *d'éteindre* la contribution des chaînes ancrées deutérées. Si le cisaillement induit effectivement un étirement des chaînes greffées, la figure de diffraction obtenue lors de l'expérience devrait donc dépendre de l'orientation de l'échantillon par rapport à la direction du faisceau de neutrons incident et l'élaboration d'un modèle ajustant le facteur de forme pourrait permettre de quantifier cette elongation [3]. Le suivi de la cinétique d'équilibration d'un échantillon en fonction du temps de recuit en GISANS pourrait par conséquent nous renseigner directement sur le mécanisme moléculaire régissant l'équilibration du système. De plus, il est possible sur le même dispositif expérimental de mesurer la réflectivité spéculaire de l'échantillon qui permet quant à elle de remonter au profil de densité. Par conséquent, cette technique permettrait de relier le degré d'interdigitation à la conformation latérale des chaînes greffées ce qui est encore à l'heure actuelle une question ouverte. Il reste cependant un obstacle majeur à la conduite d'une telle étude en GISANS. La quantité de matière diffusant les neutrons qui correspond aux chaînes greffées hydrogénées est extrêmement faible et il est donc possible que le rapport signal sur bruit soit trop faible. La bonne réalisation de cette étude est donc à haut risque, mais elle permettrait de caractériser de manière plus complète le système qu'en réflectivité spéculaire afin d'apporter des informations précieuses à l'échelle moléculaire sur la dynamique de brosses cisailées.

I.3.4 Conclusion sur le cisaillement

En conclusion de ce chapitre, nous pouvons dire que le développement du dispositif expérimental permettant, d'une part de cisailier un fondu de polymère en contact avec une surface greffée au-dessus de sa température de transition vitreuse, et d'autre part de geler la conformation des chaînes greffées cisailées par une trempe rapide, a permis de sonder de degré d'interdigitation entre une brosse de polymère et un fondu cisailé par réflectivité de neutrons. Les profils de densité obtenus par inversion des spectres de réflectivité montrent que la conformation des chaînes ancrées est fortement modifiée à des taux de cisaillement supérieurs au taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}^*$ pour lesquels le glissement devient élevé. Pour tous les échantillons présentés ici, le profil de densité en configuration cisailée est plus abrupt et moins étendu qu'à l'équilibre. De plus, les chaînes libres du fondu sont expulsées de la brosse, ce qui entraîne une diminution du degré d'interdigitation. La réflectivité de neutrons permet donc de mettre en évidence à l'échelle moléculaire le découplage entre le fondu et la brosse de polymère comme prédit dans le modèle de Françoise Brochard. Du point de vue de la dynamique, nous avons proposé d'utiliser les profils de densité pour estimer

le nombre d'enchevêtrements qu'une chaîne greffée possède avec le fondu. Cette analyse conforte encore la vision moléculaire de l'effet du cisaillement sur les brosses de polymère qui expulse et désenchevêtre la brosse du fondu. Nous avons également observé, via la relaxation des profils de densité, que l'action d'un recuit suffisamment long au-dessus de la température transition vitreuse permet aux brosses cisailées de relaxer vers leur état d'équilibre : les profils obtenus après recuit long sont en bon accord avec les simulations numériques en champs auto cohérents. Nous n'avons malheureusement pas réussi à suivre la cinétique complète d'équilibration de chaînes ancrées soumises au préalable à un cisaillement, faute de temps. Mais les premiers résultats expérimentaux montrent clairement qu'elle diffère de la cinétique de pénétration pour une brosse initialement recroquevillée sur le substrat. Cette différence est probablement due à l'étirement des chaînes greffées dans la direction de l'écoulement comme prédit dans le modèle théorique de O'Connor et McLeish. La réflectivité de neutrons ne permet pas de mettre en évidence directement cet étirement. Cette modification de la cinétique de relaxation des chaînes greffées montre que le temps caractéristique de relaxation des chaînes greffées n'est pas uniquement contrôlé par les trois paramètres moléculaires du système (N, P, Σ) , mais aussi par la manière dont elles ont été écartées de leur état d'équilibre.

Chapitre I.4

Conformation et dynamique d'une brosse confinée

Dans les deux chapitres précédents, nous avons présenté nos résultats sur la dynamique et la conformation de chaînes greffées en présence d'un fondu, d'abord lors de la cicatrisation spontanée d'une interface brosse/fondu et ensuite lorsque le système est soumis à cisaillement constant. Nous avons ainsi mis en évidence le fait que la manière de déstabiliser la conformation des chaînes de surface influe sur leur dynamique de retour à l'équilibre. Dans ces deux séries d'expériences, l'épaisseur du fondu de polymère en contact avec les chaînes ancrées est très supérieure à l'extension à l'équilibre de ces dernières qui correspond à leur rayon de giration. Par conséquent, la surface libre, définie par l'interface entre le fondu et l'air ambiant, reste éloignée des chaînes la brosse et donc n'affecte ni leur conformation ni leur dynamique de retour à l'équilibre. Lorsque l'épaisseur du fondu devient plus petite que l'extension des chaînes greffées ou que le rayon de giration des chaînes du fondu, le système est dans un état dit *confiné*. Il a été montré par diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) que la conformation de chaînes de polymère dans un film ultra-fin, c'est-à-dire dont l'épaisseur est inférieure au rayon de giration, reste gaussienne dans les directions parallèles à la surface avec une extension latérale quasi inchangée [84]. Seule l'extension des chaînes dans la direction perpendiculaire à la surface est influencée par le confinement. Ces changements de conformation doivent avoir une incidence sur les propriétés de ces systèmes. En particulier, nous avons vu dans le chapitre 1 que la présence d'une surface libre semble modifier la température de transition vitreuse de films de polymère ultra-fins. De telles variations de température de transition vitreuse sont sans doute liées à une modification des comportements dynamiques des chaînes de polymère sous l'effet du confinement. La question se pose donc de chercher à mettre en évidence des effets liés au confinement sur la dynamique de retour à l'équilibre de chaînes greffées. Nous avons entrepris l'étude de tels effets. Ce chapitre présente les résultats expérimentaux que nous avons obtenus sur l'influence du confinement sur la conformation et la dynamique de chaînes greffées de PSH immergée dans un fondu de PSD. La réflectivité de neutrons s'avère ici encore être une technique de choix afin de caractériser ces deux quantités. Nous présenterons tout d'abord le protocole expérimental utilisé afin de fabriquer des brosses confinées, puis nous verrons en quoi cela permet de déstabiliser le système dans un état hors équilibre. Nous suivrons alors la cinétique de relaxation du système en fonction du confinement par des recuits successifs. Ces expériences nous permettront de quantifier la cinétique de relaxation de chaînes greffées confinées ainsi que leur degré d'interdigitation à l'équilibre. Cette étude expérimentale sera ensuite complétée par une étude numérique sur l'influence du confinement et des différents paramètres moléculaires sur le degré d'interdigitation à l'équilibre, à partir de simulations numériques par SCF.

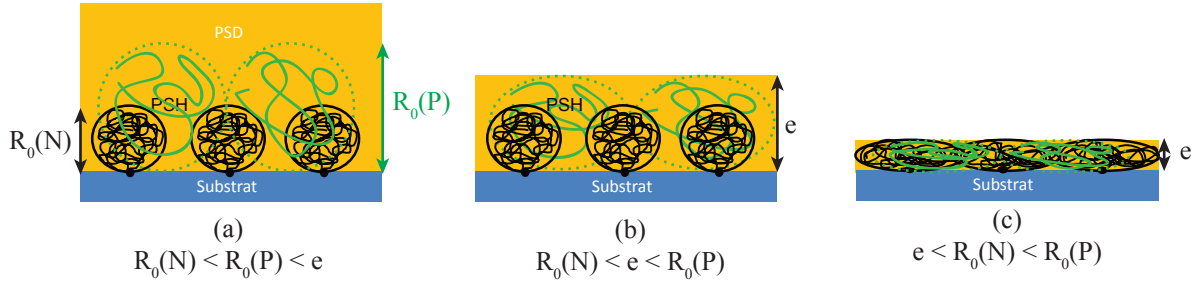


FIGURE I.4.1 – Schéma d'une brosse de polymère sous trois conditions de confinement. $R_0(N)$ et $R_0(P)$ sont les rayons de giration respectifs des chaînes greffées et des chaînes du fondu. (a) : Non confinés ; (b) : Les chaînes du fondu sont confinées ; (c) : La brosse et le fondu sont confinés.

I.4.1 Préparation de brosses confinées

Afin de préparer une brosse de polymère en contact avec un fondu de polymère et confinée, nous avons étalé par spin coating une solution de PSD dans du toluène sur une brosse de PSH synthétisée au préalable. En jouant sur la concentration de la solution ainsi que sur la vitesse de rotation de la tournette, on peut former des films de polystyrène d'au moins 3 nm d'épaisseur avec une faible rugosité ($RMS < 1$ nm). Typiquement, pour une solution de PSD de masse molaire 525 kg/mol à une concentration de 1.3 mg/mL déposée à 5000 tours par minutes, l'épaisseur du film formé est de 3.7 nm. Après dépôt, les traces de solvant restantes sont éliminées par évaporation sous vide pendant 3 heures. *In fine*, l'échantillon est composé de chaînes greffées de masse molaire M_N en contact avec un fondu de PSD de masse molaire M_P . Pour $M_P > M_N$, on distingue trois cas de figure suivant la valeur de l'épaisseur totale de polymère (brosse+fondu) notée e , comme schématiquement représenté sur la figure I.4.1. Si e est supérieur à la fois au rayon de giration des chaînes greffées $R_0(N)$ et des chaînes du fondu $R_0(P)$, alors le système n'est pas confiné ((a) figure I.4.1). Pour $R_0(N) < e < R_0(P)$, les chaînes du fondu voient leur conformation être influencée par le confinement, mais, à priori, pas les chaînes greffées ((b) figure I.4.1). Enfin, pour $e < R_0(N) < R_0(P)$, les chaînes libres et greffées sont toutes les deux confinées.

I.4.2 Conformation des films « as spun »

Le procédé de *spin coating* est connu pour être une technique facile de fabrication de films fins de polymère, mais il peut mener à la déstabilisation des chaînes ayant emmagasiné des contraintes résiduelles [85, 86, 87]. Il est donc nécessaire de déterminer en premier lieu l'influence du procédé de *spin coating* sur la conformation des chaînes greffées lorsque ces dernières sont confinées ou non. Une manière de déterminer l'état d'équilibre du système juste après le dépôt de fondu consiste à comparer les profils de densité mesurés expérimentalement avec ceux calculés en champ auto cohérent. Nous avons vu que le calcul des profils de densité par SCF nécessite de fixer 2 paramètres qui sont le coefficient d'interaction de Flory entre le PSH et le PSD ($\chi = 1.5 \times 10^{-4}$ [73]) et le paramètre d'affinité avec la surface du substrat solide ($\Delta\gamma/kT = 2.0 \times 10^{-1} \text{ nm}^{-2}$). Lorsque le système brosse/fondu est confiné, la présence de la surface libre nécessite de fixer en plus le paramètre d'affinité des chaînes de polymère avec la surface libre noté $\Delta\gamma_{\text{libre}}$. Les expériences de *Forward Recoil Elastic Spectroscopy* (FRES) menées par Jones *et al.* ont montré que le PSD a une affinité préférentielle pour la surface libre conduisant à $\Delta\gamma_{\text{libre}} = 1.4 \times 10^{-1} \text{ nm}^{-2}$ [88]. Par la suite, nous prendrons cette valeur pour calculer les profils de densité par SCF.

I.4.2.1 Résultats expérimentaux

Ces considérations sur les calculs par SCF étant établies, nous pouvons porter notre attention sur les résultats expérimentaux obtenus par réflectivité de neutrons. Sur la figure I.4.2 sont reportés les spectres de réflectivité neutrons correspondants à une même brosse à sec ou sur laquelle ont été déposées par *spin coating* des épaisseurs de fondu différentes. Pour de telles épaisseurs de fondu e , on remarque que les spectres de réflectivité présentent des oscillations bien définies dont l'interfrange est d'autant plus petite que l'épaisseur de l'échantillon est grande. Ces oscillations permettent d'ajuster les données expérimentales avec une plus grande sensibilité que lorsque le fondu est bien plus épais comme dans les expériences d'interdigitation ou de cisaillement présentées aux chapitres I.2 et I.3. Cette grande sensibilité permet en outre une convergence plus rapide de l'algorithme d'essai-échec ajustant les données expérimentales.

Les résultats de l'inversion des spectres sont présentés figure I.4.2. Ils montrent que le confinement a pour effet d'augmenter la fraction volumique des monomères de la brosse au voisinage de la surface du substrat et de rendre le profil plus abrupt. Si l'on porte notre attention sur le profil de densité correspondant à une épaisseur $e = 54$ nm, on observe que ce dernier ne correspond pas aux prédictions de la SCF pour un fondu infini. Une telle épaisseur de fondu correspond ici à environ 1.6 fois le rayon de giration des chaînes greffées et 1.2 fois le rayon de giration des chaînes libres, ce qui ne devrait à priori pas entraîner de compression de la brosse selon la SCF.

Pour identifier de manière plus claire le rôle du procédé de dépôt sur les profils de densité, nous avons comparé sur la figure I.4.3 les profils de densité expérimentaux avec les prédictions de la SCF pour des épaisseurs de fondu de $e = 13.7$ nm et $e = 20$ nm, issus de la figure I.4.2. Les profils de densité expérimentaux sont en fort désaccord avec les profils simulés. Par conséquent, nous pouvons conclure que le procédé de fabrication des échantillons, et plus précisément l'étape de *spin coating* du fondu peut amener les chaînes greffées à adopter des configurations déstabilisées au moment où le système est figé par l'évaporation du solvant. Cette déstabilisation des chaînes greffées dépend des conditions de *spin coating*. Dans la suite de cette section, nous nous intéresserons brièvement à l'influence de ces conditions de dépôt sur la déstabilisation des chaînes greffées.

Influence de la concentration en PSD

Nous avons souhaité étudier l'influence de la concentration de la solution de PSD sur cette déstabilisation des chaînes greffée lors du procédé de fabrication des échantillons. Sur la figure I.4.4, on remarque que pour une masse $M_P = 85$ kg/mol l'étape de *spin coating* a toujours un effet déstabilisant pour une épaisseur $e = 13.7$ nm. À l'inverse, le profil de densité expérimental pour une épaisseur $e = 153$ nm est en très bon accord avec les simulations. Ces deux échantillons ont été élaborés grâce des solutions de PSD de concentration c différentes, pour une vitesse de rotation de la tournette fixée à 2000 tour/min ($c = 64$ mg/mL $\rightarrow e = 153$ nm et $c = 2$ mg/mL $\rightarrow e = 13.7$ nm). Par conséquent la concentration de la solution déposée sur la brosse qui pilote fortement la viscosité de cette solution et donc les phénomènes prenant place lors du *spin coating*, contrôle la déstabilisation des chaînes greffées lors du procédé de fabrication. Plus cette concentration initiale est élevée, moins les chaînes greffées seront déstabilisées.

Influence de la masse des chaînes libres

Plusieurs études ont montré que la masse des chaînes de polymère déposées par *spin coating* joue également un rôle sur leur déstabilisation [85, 86]. Il semble que plus les chaînes sont de faible masse molaire moins la déstabilisation est importante, ce que nous avons cherché à observer expérimentalement sur nos systèmes. Sur la figure I.4.5 nous avons tracé les spectres de réflectivité ainsi que les profils de densité associés pour une même brosse de polymère confinée dans 13.7 nm

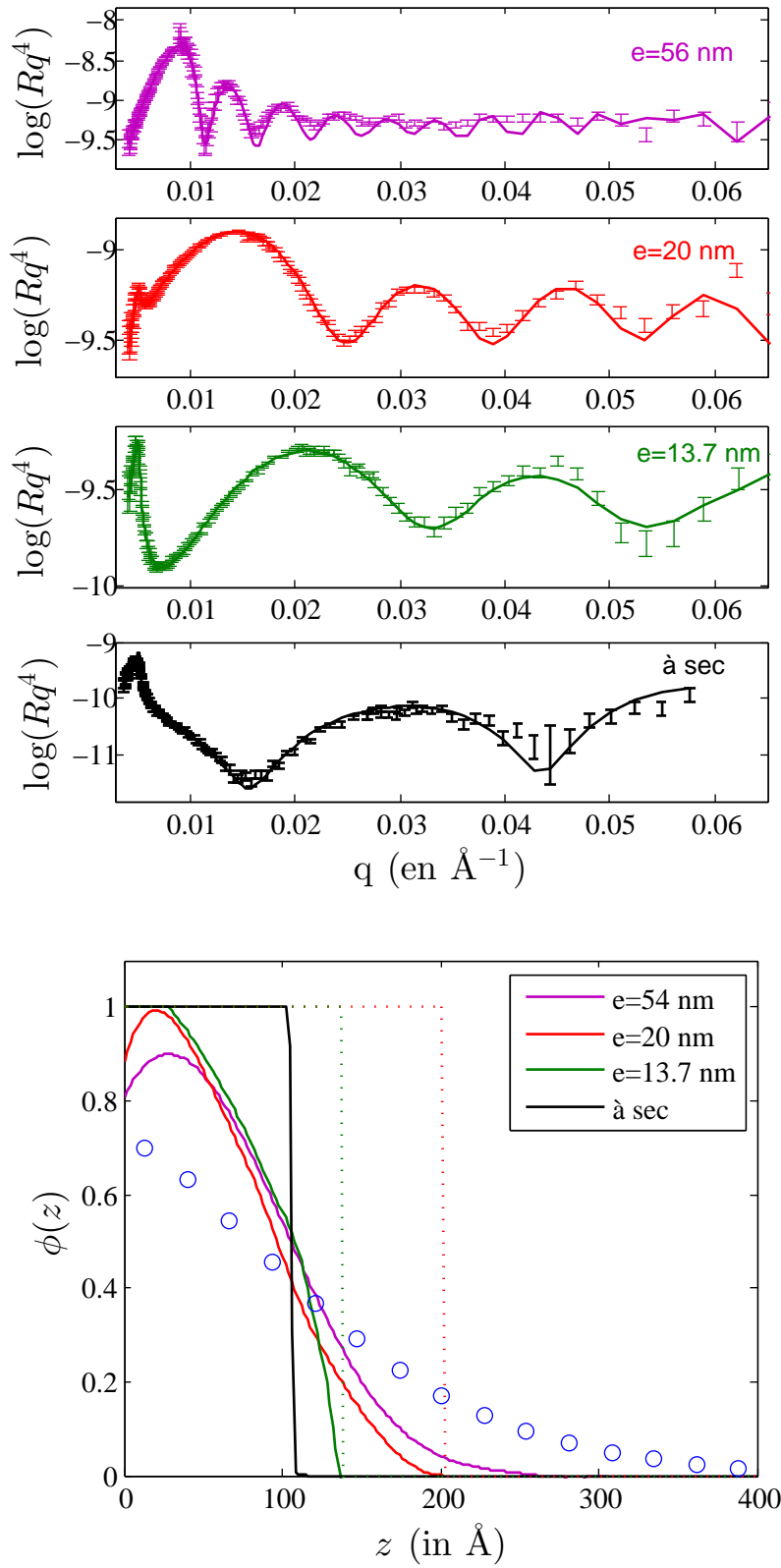


FIGURE I.4.2 – Spectres de réflectivité neutrons et profils de densité associés pour une brosse de polymère confinée dans différentes épaisseurs de fondu juste après le dépôt de fondu par spin coating. Les paramètres moléculaires de l'échantillon sont : $M_N = 250$ kg/mol, $M_P = 525$ kg/mol et $\Sigma = 0.0069$. Les cercles bleus correspondent à la simulation du profil de densité non confiné par SCF.

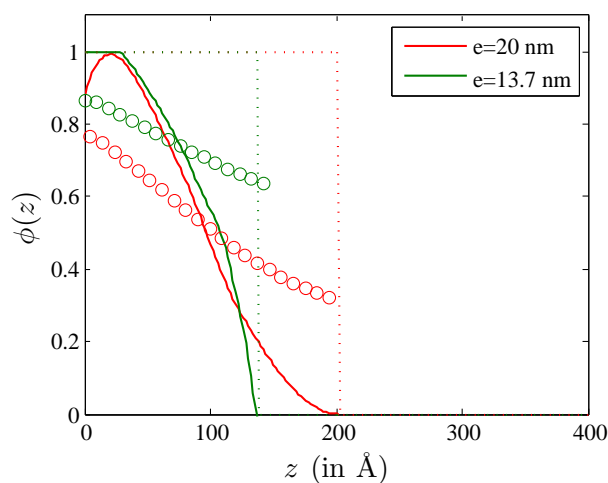


FIGURE I.4.3 – Profils de densité pour une brosse de polymère confinée dans deux épaisseurs différentes juste après dépôt du fondu. Les cercles correspondent aux prédictions de la SCF calculées pour des films d'épaisseur e identiques aux expériences. $M_N = 250$ kg/mol, $M_P = 525$ kg/mol et $\Sigma = 0.0069$.

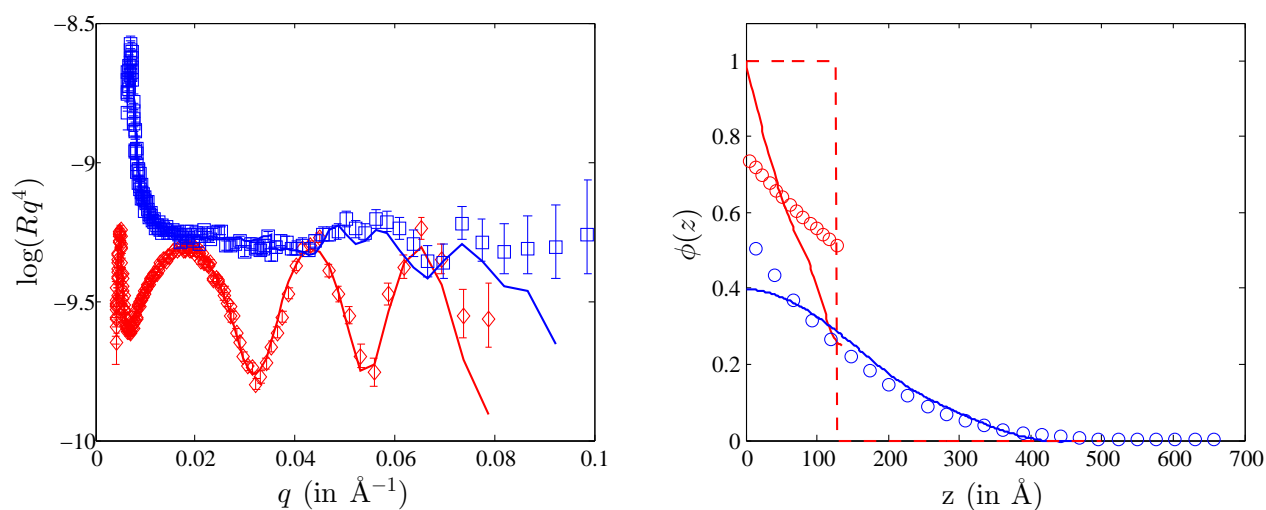


FIGURE I.4.4 – (Gauche) : Spectres de réflectivité d'une brosse de polymère immergée dans un fondu d'épaisseur $e = 153$ nm (\square) et $e = 13.7$ nm (\diamond) juste après le dépôt par spin coating. Les lignes continues correspondent aux meilleurs ajustements des données expérimentales. $M_N = 250$ kg/mol $M_P = 85$ kg/mol et $\Sigma = 0.0059$.

(Droite) : Profils de densité correspondants aux meilleurs ajustements des spectres neutrons avec le même code de couleurs. Les cercles correspondent aux profils simulés par SCF.

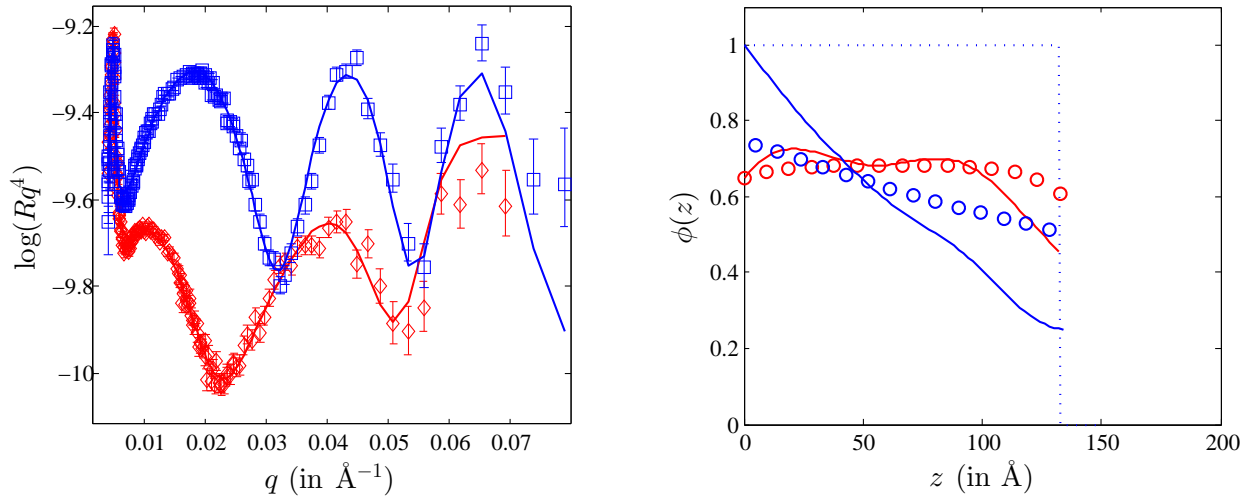


FIGURE I.4.5 – (Gauche) : Spectres de réflectivité d'une brosse de polymère immergée dans un fondu d'épaisseur $e = 13.7$ nm pour une masse de chaînes libre $M_P = 85$ kg/mol (\square) et $M_P = 2.2$ kg/mol (\diamond) juste après le dépôt par spin coating. Les lignes continues correspondent aux meilleurs ajustements des données expérimentales.

(Droite) : Profils de densité correspondants aux meilleurs ajustements des spectres neutrons. Les cercles correspondent aux profils simulés par SCF. $M_N = 250$ kg/mol et $\Sigma = 0.0061$.

pour deux masses de fondu $M_P = 85$ et 2.2 kg/mol. On remarque que les oscillations du spectre de réflectivité neutrons ont une amplitude d'autant plus faible que la masse des chaînes libres est faible. Le profil de densité est moins abrupt pour la plus petite masse de chaînes libres. Le profil de densité pour la plus petite masse de fondu est en bon accord avec les prédictions de la SCF excepté en queue de profil, ce qui peut être attribué à des effets de rugosité. Par conséquent, les chaînes greffées ne sont quasiment pas déstabilisées pour une masse $M_P = 2.2$ kg/mol. Ces résultats expérimentaux montrent bien que la masse des chaînes libres déposées par spin coating affecte la déstabilisation des chaînes greffées. Plus M_P est petit, moins le système sera déstabilisé par le procédé de fabrication. De nouveau, la masse affecte la viscosité de la solution, et donc tout le procédé de spin coating. Si l'on compare les profils de densité calculés par SCF pour les deux masses de fondu, on remarque qu'ils ne coïncident pas. Le profil de densité à l'équilibre pour une masse de fondu $M_P = 2.2$ kg/mol est plus plat que pour $M_P = 85$ kg/mol. On peut comprendre cette évolution de la manière suivante. Nous avons vu dans le chapitre 1 qu'une brosse de polymère commence à gonfler lorsque l'indice de polymérisation du fondu P devient inférieur à $\Sigma N^{3/2}$ soit $M_P < 68$ kg/mol pour l'échantillon de la figure I.4.5. En dessous de ce seuil, les interactions de volume exclu ne sont plus écrantées et l'extension de la brosse non confinée est donnée par : $L = aNP^{-1/3}\Sigma^{1/3}$. Typiquement, on estime ici le confinement relatif, que nous définissons comme le rapport entre l'extension à l'équilibre des chaînes greffées L et l'épaisseur e , à $L/e \approx 2.4$ pour $M_P = 85$ kg/mol et à $L/e \approx 11$ pour $M_P = 2.2$ kg/mol. Par conséquent, le confinement relatif est beaucoup plus important à épaisseur e donnée pour de faibles masses de fondu. Nous nous intéresserons à cette transition de gonflement un peu plus loin dans ce chapitre. Plus particulièrement, nous étudierons à l'aide de la SCF l'influence du confinement sur cette transition de gonflement.

I.4.2.2 Discussion sur la déstabilisation des chaînes greffées

Pour résumer ces premiers résultats sur la conformation de brosses de polymère confinées, nous pouvons dire que le procédé de dépôt d'une fine couche de PSD peut entraîner une déstabilisation des chaînes greffées par rapport à leur configuration à l'équilibre. On remarque que plus la concentration de la solution initiale est élevée, moins cet effet déstabilisant est important. De plus, cette déstabilisation est d'autant plus importante que les chaînes libres sont longues. Lors de la rotation de l'échantillon sur la tournette, deux phénomènes peuvent conduire à une déstabilisation des chaînes greffées : le cisaillement de la brosse et le fait que le processus de dépôt est trop court pour permettre la cicatrisation de l'interface. Aux tout premiers instants de la mise en rotation du substrat, les chaînes de surface subissent un cisaillement non homogène dans la direction radiale et orthoradiale. Ce cisaillement pourrait avoir pour conséquence un changement de conformation des chaînes greffées comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent, mais ceci semble peu probable, car les solutions sont peu concentrées et donc très peu, voire pas enchevêtrées. Après cette première phase, l'évaporation du solvant qui est d'autant plus rapide que la vitesse de rotation est grande a pour conséquence de concentrer la solution au cours du temps. À partir d'une fraction volumique seuil, la solution est assez concentrée pour que les chaînes libres en solution puissent pénétrer la brosse [5]. Dans le chapitre I.2 présentant la cinétique d'interdigitation entre une brosse et un fondu, nous avons montré que ce processus a une cinétique propre qui dépend notamment du temps de reptation des chaînes libres. Si l'on extrapole ce mécanisme pour une solution semi-diluée, la cinétique de pénétration sera d'autant plus lente que la longueur de chaînes libres est importante. Si le temps nécessaire à la formation du film est plus court que ce temps caractéristique, alors le système est figé dans un état hors équilibre comme nous l'observons expérimentalement. Ce temps de formation du film par spin coating dépend du taux d'évaporation de la solution qui est d'autant plus lent que la vitesse de rotation est lente et que la concentration initiale est grande. Par conséquent, on peut supposer que pour une concentration suffisamment grande, le taux d'évaporation est suffisamment lent pour que le système ne soit pas ou peu déséquilibré.

I.4.3 Relaxation de chaînes greffées en géométries confinées

La section précédente nous a permis d'étudier qualitativement les conditions permettant d'observer des chaînes greffées confinées hors équilibre. Nous allons maintenant utiliser cette déstabilisation des chaînes ancrées afin d'étudier expérimentalement la relaxation de ces dernières par des recuits successifs au-dessus de T_g . Cette étude permettra alors de caractériser l'influence du confinement sur la dynamique de chaînes de polymère greffées.

I.4.3.1 Résultats expérimentaux

Dans cette section, nous présentons les résultats expérimentaux concernant l'évolution de la conformation de chaînes greffées confinées sous l'effet d'un recuit thermique. Du fait du potentiel déplacement de la température de transition vitreuse dans ces systèmes, nous ne pouvons pas utiliser la WLF afin de réduire les temps de recuit effectués à différentes températures. Par conséquent, les différents échantillons présentés ci-dessous seront tous recuits à une température fixée à $T = 130^\circ\text{C}$. Un exemple typique de l'évolution des spectres de réflectivité lors du recuit est représenté figure I.4.6. On observe premièrement que l'amplitude de la première oscillation du spectre s'atténue au fur et à mesure du recuit de l'échantillon pour atteindre un état stationnaire après environ 40 h de recuit à 130°C ($0.01 < q < 0.02 \text{ \AA}^{-1}$). On remarque également une augmentation de la réflectivité à grands q pour le recuit le plus long, que l'on peut attribuer à un dépôt de poussières sur l'échantillon au fur et à mesure des différentes manipulations qu'il a subies. Au regard de

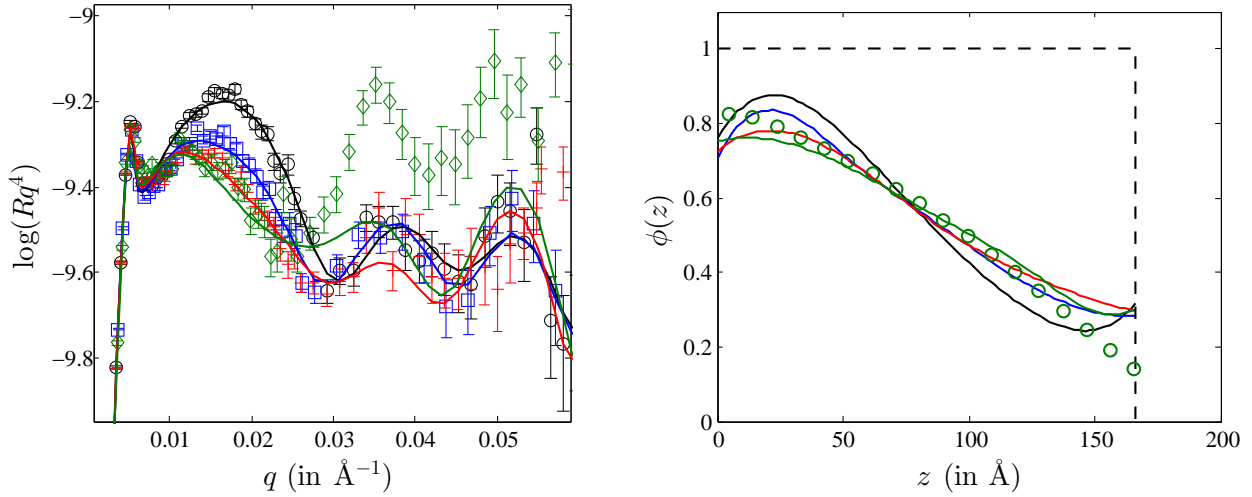


FIGURE I.4.6 – (Gauche) : Spectres de réflectivité d’une brosse de polymère immergée dans un fondu d’épaisseur $e = 16.7$ nm juste après dépôt par spin coating (\circ) et recuit 3h34 (\square), 12h49 ($+$) et 40h à 130°C (\diamond). Les lignes continues correspondent aux meilleurs ajustements des données expérimentales.

(Droite) : Profils de densité correspondant aux meilleurs ajustements des spectres neutrons avec le même code couleur. Les cercles correspondent au profil simulé par SCF.

ces observations, nous pouvons dire qualitativement, et indépendamment d’une inversion précise des spectres, que les chaînes libres et greffées réarrangent leur conformation lors du recuit. Après inversion des spectres, on observe que le recuit a pour effet d’adoucir les profils de densité associés jusqu’à atteindre l’état d’équilibre. Il faut d’ailleurs noter que cet équilibre dépend lui même du confinement. Nous pouvons donc observer, à l’échelle moléculaire, la dynamique de relaxation de la conformation de chaînes greffées confinées en fonction du temps de recuit.

Influence de l’épaisseur de confinement

L’évolution des profils de densité donne accès de manière qualitative à la cinétique l’équilibration de la brosse. Afin de quantifier cette cinétique et de la comparer avec les résultats du chapitre I.2 nous avons suivi pour plusieurs échantillons l’évolution du degré d’interdigitation $I = \frac{\int_0^{z^*} (1-\phi(z))dz}{z^*}$. Dans un premier temps, nous avons concentré nos efforts sur l’influence de l’épaisseur de confinement e sur l’évolution de I en fonction du temps de recuit à 130°C noté t . La figure I.4.7 présente l’évolution de I , suivie en fonction de t pour trois échantillons ne différant que par leur épaisseur de confinement e . Comme dans les expériences d’interdigitation présentées dans le chapitre I.2, le degré d’interdigitation augmente rapidement aux temps courts de recuit pour ensuite se stabiliser lentement vers sa valeur à l’équilibre. Plus précisément, on observe que le temps nécessaire à l’équilibration du système ainsi que le degré d’interdigitation à l’équilibre diminuent au fur et à mesure que la brosse est confinée. L’ajustement des données expérimentales par une fonction exponentielle $I = I_{\text{eq}} - I_0 \exp(-t/\tau)$ permet alors de quantifier le temps caractéristique de relaxation τ ainsi que le degré d’interdigitation à l’équilibre I_{eq} en fonction des différents paramètres du système (paramètres moléculaires et épaisseur de confinement).

L’évolution du temps de relaxation τ est représentée en fonction de l’épaisseur de confinement e sur la figure I.4.8. On observe que τ augmente rapidement avec e puis semble se stabiliser pour atteindre un temps de relaxation d’environ 18 h. Pour un tel échantillon, l’estimation du temps d’interdigitation τ_{rel} entre une brosse de polymère et un fondu épais ($e > 300$ nm) déterminée grâce

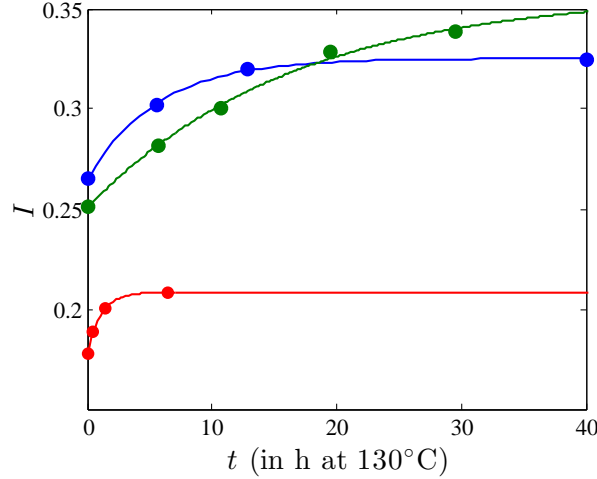


FIGURE I.4.7 – Évolution du degré d'interdigitation I en fonction du temps de recuit t à 130°C pour une brosse de polymère confinée dans un fondu d'épaisseur $e = 14.8$ nm (●), $e = 16.7$ nm (●) et $e = 29.6$ nm (●). Les paramètres moléculaires sont : $M_N = 250$ kg/mol, $M_P = 525$ kg/mol et $\Sigma = 0.0069$. Les lignes continues correspondent aux ajustements des données par une fonction exponentielle.

au modèle en loi d'échelle que nous avons développé dans le chapitre I.2 donne aussi $\tau_{\text{rel}} = 18$ h. On remarque que les temps de relaxation mesurés sont systématiquement inférieurs à τ_{rel} pour des épaisseurs $e < 440$ Å. Au-dessus de cette épaisseur limite, qui correspond à 1.4 fois le rayon de giration des chaînes greffées ($R_0(N) = a\sqrt{N} \approx 330$ Å), la cinétique de relaxation des chaînes greffées est la même qu'en interdigitation avec un fondu épais ($e \gg R_0(P) > R_0(N)$). Par conséquent, pour de telles épaisseurs, le procédé de dépôt du fondu déstabilisant les chaînes greffées ne modifie pas la cinétique d'équilibration du système par rapport aux expériences d'interdigitation. On en déduit que le confinement domine les modifications de la cinétique de relaxation. L'accélération de la cinétique de relaxation sous l'effet du confinement se fait sentir même pour des épaisseurs supérieures à l'extension à l'équilibre de la brosse. Concernant les chaînes libres du fondu, leur rayon de giration est estimé à $R_0(P) = a\sqrt{P} \approx 476$ Å $> R_0(N)$. On remarque donc que l'influence du confinement est atténuée pour une épaisseur proche du rayon de giration des chaînes du fondu. Nous ne pouvons pas affirmer ici que l'effet du confinement est atténué pour une épaisseur $e = R_0(P)$ de manière générale. Afin d'étudier cette piste, il faudrait répéter ces expériences en faisant varier la masse des chaînes libres, ce que nous n'avons pu réaliser faute de temps.

Influence de la densité de greffage

Après avoir caractérisé expérimentalement l'influence du confinement sur la cinétique de relaxation de chaînes ancrées, nous avons tenté d'étudier l'influence de la densité de greffage. L'évolution du degré d'interdigitation pour deux brosses possédant des densités de greffage différentes et confinées dans à peu près la même épaisseur ($e = 17$ et 18.5 nm) est représentée figure I.4.9. On remarque que la valeur du degré d'interdigitation à l'équilibre est d'autant plus grande que la densité de greffage est faible. Enfin, on observe également que la cinétique d'équilibration est d'autant plus lente que la densité de greffage est élevée, comme lors des expériences d'interdigitation du chapitre I.2. Nous n'avons pas poussé cette étude de l'influence de la densité de greffage plus loin faute de temps. Il est de plus difficile d'obtenir des échantillons possédant la même épaisseur de confinement avec des densités de greffage différentes du fait de la précision du procédé de spin

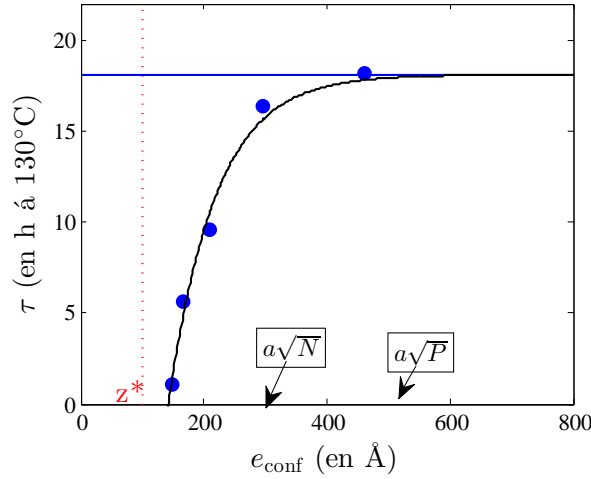


FIGURE I.4.8 – Évolution du temps de relaxation τ d'une brosse de polymère en fonction de l'épaisseur de confinement e . La ligne bleue horizontale correspond au temps de relaxation estimé à partir de la loi d'échelle pour l'interdigitation (équation I.2.17 page 79). La ligne continue noire est un guide visuel. Les paramètres moléculaires de l'échantillon sont $M_N = 250$ kg/mol, $M_P = 525$ kg/mol et $\Sigma = 0.0069$.

coating. La poursuite de cette étude permettrait cependant d'observer comment la dépendance en densité de greffage mise en évidence lors des expériences d'interdigitation est modifiée par le confinement.

I.4.3.2 Discussion et pistes d'interprétations

Le résultat majeur issu de ces données expérimentales est que le confinement entraîne une accélération de la cinétique de relaxation des chaînes greffées initialement déstabilisées par le procédé de dépôt du fondu. De plus, les résultats expérimentaux montrent que cette accélération n'est pas due à la méthode de fabrication des échantillons. Une telle accélération pourrait être à l'origine d'une diminution de la T_g de l'échantillon lié au confinement. Un grand nombre d'études expérimentales semblent montrer un abaissement de la T_g pour des films fins de polymères non greffés, supportés par un substrat non ou très peu absorbant [56, 89, 90, 57, 59]. Cependant, nous ne savons pas comment la présence de chaînes greffées, qui possèdent intrinsèquement une dynamique plus lente que le fondu, modifie la température de transition vitreuse. Quelques études expérimentales traitant de la température de transition vitreuse de brosses très denses ($\Sigma \gg \Sigma_{\text{max}}$) sont disponibles dans la littérature [91, 92, 58]. Ces études montrent tantôt un abaissement, tantôt une augmentation de la température de transition vitreuse, avec des techniques de mesure identiques. La question reste donc encore ouverte. Nos résultats expérimentaux montrent que la densité de greffage contrôle la cinétique de relaxation des brosses confinées. Ces observations expérimentales soulèvent donc la question de savoir si l'influence de la densité de greffage sur la dynamique des chaînes greffées peut modifier ou non la température de transition vitreuse de nos systèmes.

I.4.4 Simulations de brosses confinées en champs cohérents

Dans cette section, nous nous intéressons aux propriétés à l'équilibre de chaînes de polymère greffées en fonction des différents paramètres moléculaires et de l'épaisseur de confinement e . Les données expérimentales présentées ci-dessus montrent que plus l'épaisseur e est faible, plus le degré

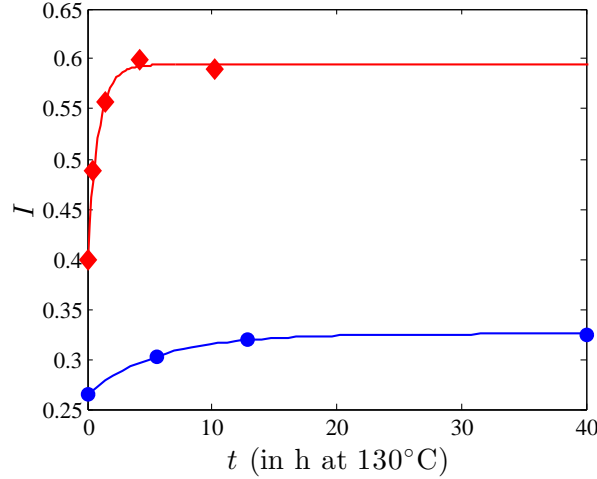


FIGURE I.4.9 – Évolution du degré d'interdigitation I en fonction du temps de recuit t à 130°C pour une brosse de polymère de masse greffée $M_N = 250 \text{ kg/mol}$ et une masse de fondu $M_P = 525 \text{ kg/mol}$. (\diamond) $e = 16.7 \text{ nm}$ et $\Sigma = 0.0029$. (\bullet) $e = 18.5 \text{ nm}$ et $\Sigma = 0.0056$. Les lignes continues correspondent aux ajustements des données par une fonction exponentielle.

d'interdigitation à l'équilibre I_{eq} est faible. Grâce à la simulation d'un grand nombre de profils de densité en champ auto cohérent, nous allons étudier l'influence du confinement sur I_{eq} pour une gamme de paramètres moléculaires plus importante. Nous avons également vu qu'à confinement donné, le poids moléculaire des chaînes libres du fondu peut modifier le profil de densité de la brosse. Là encore, la SCF nous permettra d'étudier numériquement cette transition de conformation en géométrie confinée. Ces simulations permettront de faire ressortir les paramètres adéquats à la description de l'état d'équilibre de la brosse lorsqu'elle est confinée et de les comparer avec ceux trouvés dans le cas non confiné (chapitre I.2).

Afin de simplifier leur interprétation, toutes les simulations présentées dans cette section seront faites dans le cas dit « idéal », c'est dire dans la situation où il n'y pas d'affinité préférentielle avec la surface libre ou le substrat et pour un paramètre d'interaction de Flory nul.

I.4.4.1 Influence de l'épaisseur de confinement et de la densité de greffage

On peut observer sur la figure I.4.10 que la diminution de l'épaisseur de confinement a pour effet d'augmenter la fraction volumique en monomères appartenant aux chaînes greffées près du substrat solide. L'étendue du profil étant de plus en plus faible, le degré d'interdigitation à l'équilibre s'en retrouve réduit comme nous l'avons observé expérimentalement. À partir de ces profils de densité simulés, nous pouvons calculer l'évolution du degré d'interdigitation à l'équilibre comme représenté sur la figure I.4.11 pour 4 brosses de densité de greffage fixée à $\Sigma/\Sigma_{\text{max}} = 0.32$ et des longueurs de chaînes greffées différentes. On remarque sur cette figure que le degré d'interdigitation croît rapidement avec e pour ensuite se stabiliser vers une valeur commune aux 4 masses greffées. Ce plateau correspond à des épaisseurs pour lesquelles les chaînes greffées ne sont pas confinées. Dans un tel cas de figure nous avons vu dans le chapitre I.2 que I_{eq} est contrôlé par le seul paramètre $\Sigma/\Sigma_{\text{max}} = \Sigma\sqrt{N}$. C'est pourquoi le plateau observé sur la figure I.4.11 est commun aux 4 brosses. Lorsque la brosse commence à être confinée, c'est-à-dire pour $e < R_0$, les prédictions de la SCF ne se superposent plus pour les 4 brosses. Plus précisément, le degré d'interdigitation à l'équilibre pour une épaisseur donnée de confinement est d'autant plus faible que la masse des chaînes greffées est grande. Par conséquent, plus le confinement relatif R_0/e est grand, moins le

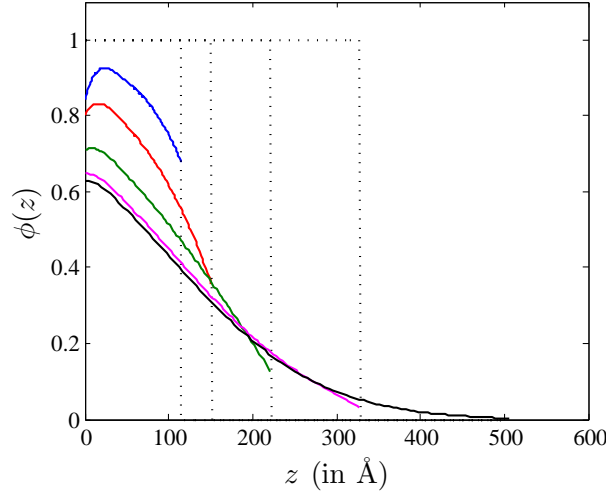


FIGURE I.4.10 – Profils de densité calculés par SCF d'une brosse de polymère ($M_N = 250$ kg/mol et $\Sigma = 0.0065$) immergée dans un fondu de masse $M_P = 525$ kg/mol, pour différentes épaisseurs de confinement : (—) $e = 11.4$ nm, (—) $e = 15.0$ nm, (—) $e = 22.1$ nm, (—) $e = 32.9$ nm et (—) $e = 300$ nm. Les lignes pointillées noires correspondent à l'épaisseur de confinement.

fondu sera interpénétré avec la brosse.

Nous avons étudié l'influence de la densité de greffage sur le degré d'interdigitation à l'équilibre lorsque le système est confiné. Sur la figure I.4.12 est tracée l'évolution du profil de densité pour une brosse confinée dans une épaisseur $e = 14$ nm pour différentes densités de greffage. Au fur et à mesure de l'augmentation de Σ , la fraction volumique en chaînes greffées augmente sur toute l'épaisseur de l'échantillon. L'augmentation de Σ revient à remplacer des chaînes libres par des chaînes greffées en confinement. Si l'on se réfère à l'évolution de I_{eq} en fonction de la densité de greffage pour 3 masses de chaînes greffées distinctes sous la même condition de confinement ($e = 14$ nm), on remarque que cette évolution du profil de densité correspond à une diminution du degré d'interdigitation à l'équilibre. Cette diminution est ici d'autant plus forte que la masse des chaînes greffées est importante. En représentant ces données en fonction du paramètre Σ/Σ_{max} qui contrôle à lui seul le degré d'interdigitation lorsque le système n'est pas confiné, on remarque (figure I.4.13) que les courbes ne se superposent pas. Par conséquent, lorsque le système est confiné, le paramètre Σ/Σ_{max} ne suffit plus à décrire le degré d'interdigitation à l'équilibre.

Discussion et modélisation

Pour résumer, les simulations numériques de profils de densité présentées ci-dessus dans le cas idéal montrent que le degré d'interdigitation à l'équilibre entre une brosse de polymère et un fondu compatible est d'autant plus faible que la densité de greffage ou la masse des chaînes greffées est importante, quelle que soit l'épaisseur de confinement. Cependant, lorsque l'épaisseur de confinement est comparable ou plus petite que le rayon de giration des chaînes greffées, I_{eq} n'est plus indépendant de e . Sous confinement, le degré d'interdigitation à l'équilibre dépend alors des trois paramètres Σ , N et e et n'est plus donné le seul paramètre Σ/Σ_{max} .

Nous proposons maintenant une manière de faire ressortir si I_{eq} peut ou non dépendre d'un seul paramètre lorsque le système est confiné. Pour cela, on approxime le profil de densité à l'ordre 0 en supposant que toutes les chaînes sont compressées de la même manière sur une distance e . Le profil de densité est alors identifié à sa valeur moyenne :

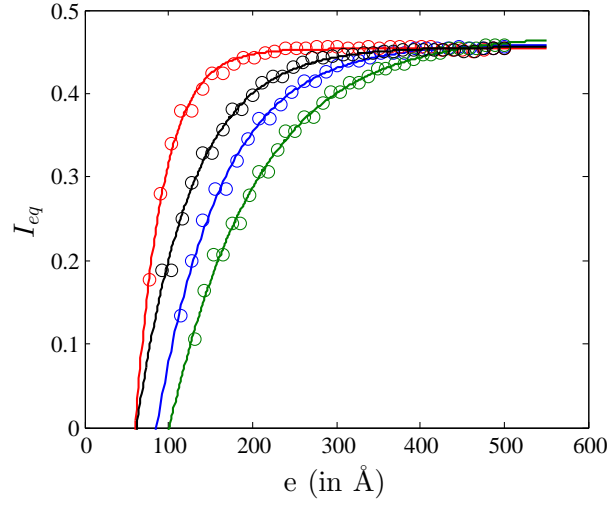


FIGURE I.4.11 – Évolution du degré d'interdigitation à l'équilibre I_{eq} en fonction de l'épaisseur de confinement e pour trois brosses de polymère dont la densité de greffage est fixée à $\Sigma/\Sigma_{max} = 0.32$, immergées dans un fondu masse $M_P = 525$ kg/mol. (\circ) $M_N = 120$ kg/mol, (\circ) $M_N = 180$ kg/mol, (\circ) $M_N = 250$ kg/mol, (\circ) $M_N = 350$ kg/mol. Les lignes continues sont des guides pour les yeux.

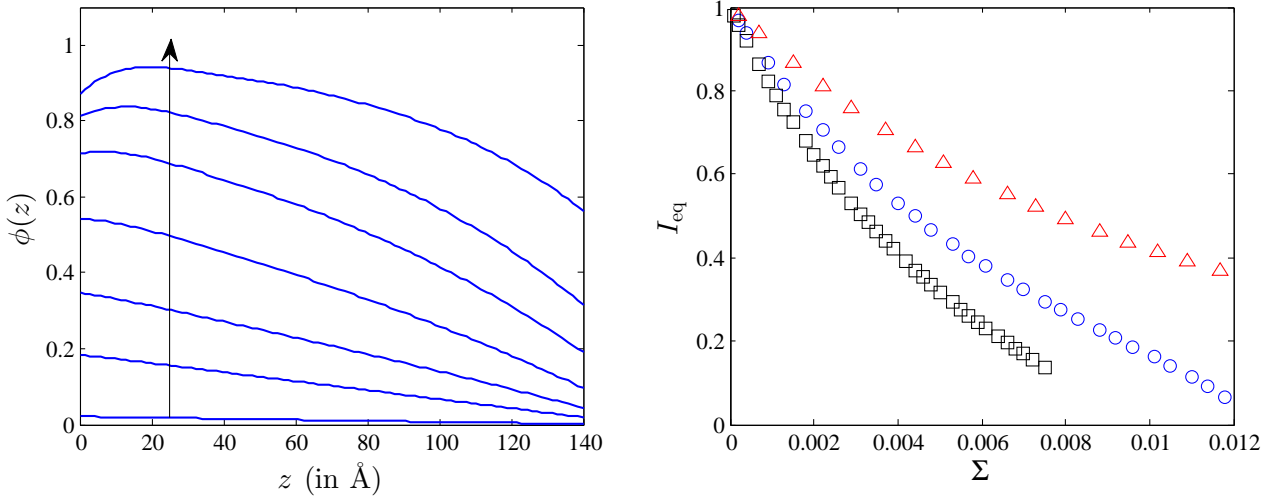


FIGURE I.4.12 – (Gauche) : Profils de densité calculés par SCF d'un système brosse/fondu ($M_N = 250$ kg/mol, $M_P = 525$ kg/mol) confiné dans une épaisseur $e = 14$ nm pour une série de densités de greffage : $\Sigma = [0.0001, 0.0015, 0.0029, 0.0044, 0.0057, 0.0066, 0.0075]$. La flèche indique les densités de greffage croissantes.

(Droite) : Degré d'interdigitation à l'équilibre en fonction de Σ pour la même épaisseur de confinement : (\triangle) $M_N = 100$ kg/mol, (\circ) $M_N = 180$ kg/mol, (\square) $M_N = 250$ kg/mol.

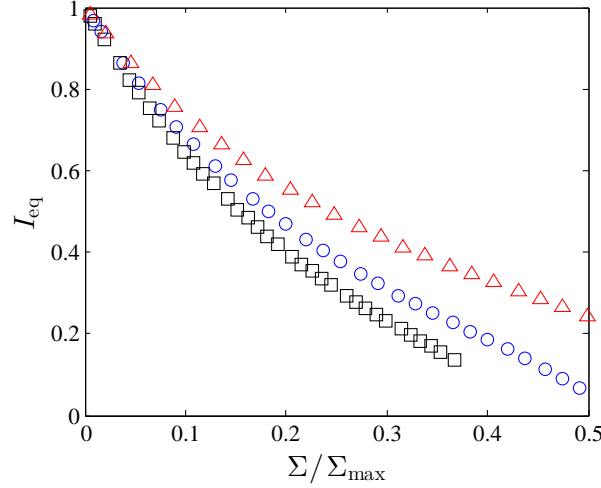


FIGURE I.4.13 – Degré d’interdigitation à l’équilibre en fonction de Σ/Σ_{\max} pour $e = 14$ nm : (Δ) $M_N = 100$ kg/mol, (\circ) $M_N = 180$ kg/mol, (\square) $M_N = 250$ kg/mol.

$$\phi(z) \approx \frac{z^*}{e} = \frac{\Sigma N a}{e} \quad (\text{I.4.1})$$

Pour une telle expression du profil de densité, le degré d’interdigitation à l’équilibre est alors donné par :

$$I_{\text{eq}} = \frac{1}{z^*} \int_0^{z^*} (1 - \phi(z)) dz \approx 1 - \frac{\Sigma N a}{e} \quad (\text{I.4.2})$$

On remarque que cette expression dépend des trois paramètres N , Σ et e . Elle montre bien que I_{eq} croît avec e et décroît avec Σ , N comme l’indiquent nos observations expérimentales et les simulations numériques. De plus, le degré d’interdigitation devient nul pour $\Sigma = \Sigma_e = \frac{e}{N a}$ c’est-à-dire lorsque toutes les chaînes présentes dans l’épaisseur e sont des chaînes greffées. Ce simple calcul fait donc ressortir que le degré d’interdigitation à l’équilibre pour des épaisseurs petites devant le rayon de giration des chaînes greffées ne dépend que du paramètre Σ/Σ_e . Sur la figure I.4.14 nous avons tracé l’évolution de I_{eq} calculé par SCF en fonction du paramètre Σ/Σ_e pour trois masses de chaînes greffées confinées dans une épaisseur $e = 14$ nm. Pour une telle représentation, toutes les courbes se superposent sur une courbe maîtresse qui n’est qu’en accord qualitatif avec l’équation I.4.2 du fait d’approximation grossière de la forme du profil de densité conduisant à cette équation. Les simulations numériques analysées telles que sur la figure I.4.14 montrent bien que le paramètre Σ/Σ_e contrôle à lui seul le degré d’interdigitation à l’équilibre lorsque l’épaisseur de confinement est inférieure au rayon de giration des chaînes. Ce paramètre peut également se réécrire sous la forme :

$$\frac{\Sigma}{\Sigma_e} = \frac{\Sigma}{\Sigma_{\max}} \frac{R_0}{e}$$

Cette dernière expression permet de faire ressortir qu’à Σ/Σ_{\max} fixé, le confinement relatif contrôle le degré d’interdigitation en géométrie confinée. Pour $e > R_0$, la brosse n’est plus confinée et I_{eq} est uniquement contrôlée par le paramètre Σ/Σ_{\max} .

I.4.4.2 Transition de gonflement en géométrie confinée

Jusqu’à présent, toutes les simulations numériques permettant d’estimer le degré d’interdigitation à l’équilibre ont été faites pour un indice de polymérisation de chaînes libres supérieur à celui des chaînes greffées ($P > N$). Nous avons observé expérimentalement (figure I.4.5) que pour une

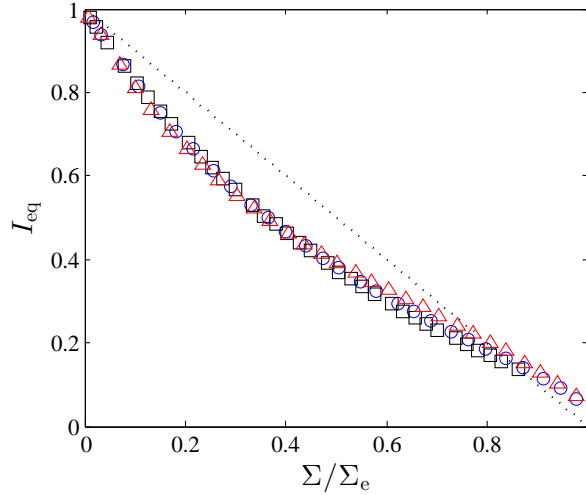


FIGURE I.4.14 – Degré d’interdigitation à l’équilibre en fonction de $\Sigma/\Sigma_e = \Sigma N(a/e)$ pour $e = 14$ nm : (\triangle) $M_N = 100$ kg/mol, (\circ) $M_N = 180$ kg/mol, (\square) $M_N = 250$ kg/mol. La ligne pointillée correspond aux prédictions de l’équation I.4.2.

épaisseur de confinement donnée, le profil de densité des chaînes greffées est influencé par la masse des chaînes libres. Le calcul théorique du degré d’interdigitation à l’équilibre présenté ci-dessus (équation I.4.2) ne tient pas compte de cette dépendance en P car il repose sur la fraction volumique moyenne de la brosse qui reste inchangée lorsque P varie. Par conséquent, nous avons simulé un grand nombre de profils de densité afin d’étudier de manière plus fine l’influence de la masse des chaînes du fondu. Sur la figure I.4.15, on remarque qu’une diminution de la masse des chaînes libres a pour conséquence d’adoucir le profil de densité de la brosse comme observé expérimentalement. Sur la même figure est tracée l’évolution du degré d’interdigitation en fonction du paramètre $PN^{-3/2}\Sigma^{-1}$. Ce choix de paramètre est justifié par le fait que les interactions de volume exclu entre les chaînes greffées et les chaînes libres ne sont plus écrantées pour $P = N^{3/2}\Sigma^1$ lorsque le système n’est pas confiné, d’après les prédictions de Pierre Gilles De Gennes [5]. L’utilisation d’un tel paramètre permet d’étudier l’influence du confinement sur cette transition d’écrantage. On observe sur la figure I.4.15 que la masse des chaînes libres influe très peu sur le degré d’interdigitation à l’équilibre pour une valeur de $PN^{-3/2}\Sigma^{-1}$ supérieure à 1 quelle que soit l’épaisseur de confinement. Nous pouvons donc conclure que, d’après la SCF, le confinement n’influe pas de manière notable sur la transition d’écrantage des interactions de volume exclu. Cependant, on remarque que plus l’épaisseur de confinement est faible, plus cette transition est abrupte. Malheureusement, nous n’avons pas réussi à déceler un paramètre unique fonction de N , P , Σ et e permettant de décrire de manière univoque le degré d’interdigitation à l’équilibre.

Conclusion et perspectives

En conclusion de ce chapitre, la réflectivité de neutrons a permis de montrer que la préparation de brosses immergées dans un fondu compatible par *spin-coating* peut dans certains cas figer le système dans un état hors équilibre. Nous avons tiré avantage de cette déstabilisation initiale pour suivre la cinétique de ré-équilibration du système par des recuits thermiques et la quantifier grâce à la mesure du degré d’interdigitation. Ces mesures montrent que le degré d’interdigitation à l’équilibre ainsi que le temps caractéristique de relaxation du système dépendent de l’épaisseur de confinement de la brosse. Concernant les profils de densité à l’équilibre, nous avons observé que le degré d’interdigitation à l’équilibre I_{eq} est d’autant plus faible que l’épaisseur du film composé

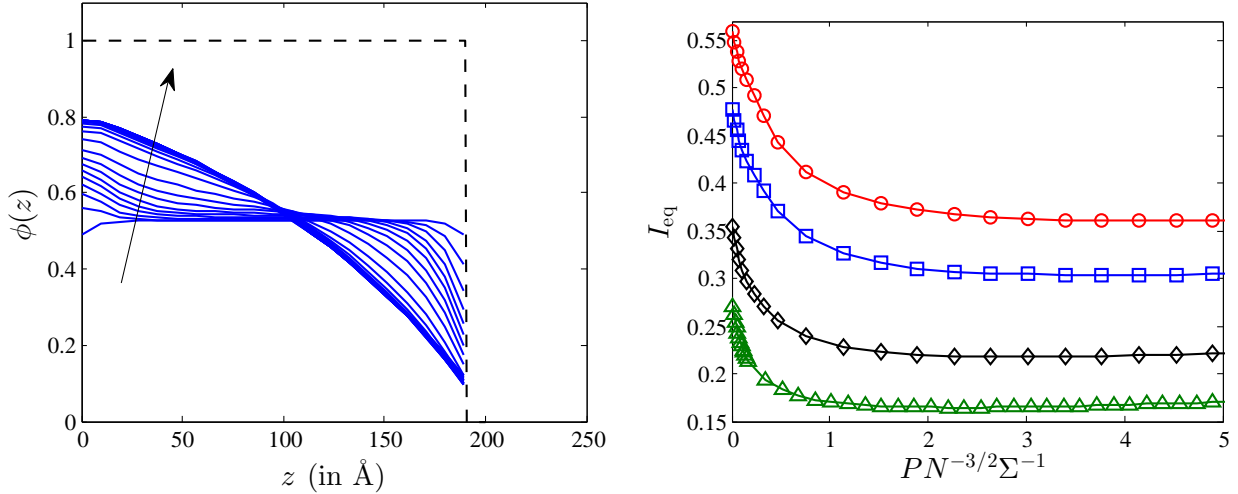


FIGURE I.4.15 – (Gauche) : Profils de densité calculés par SCF pour une brosse de polymère ($M_N = 250$ kg/mol, $\Sigma = 0.0065$) confinée dans 18.5 nm en contact un fondu dont la masse molaire M_P varie de 1 kg/mol à 510 kg/mol. La flèche indique le sens des M_P croissants. (Droite) : Degré d'interdigitation à l'équilibre en fonction du paramètre $PN^{-3/2}\Sigma^{-1}$ pour une brosse de polymère confinée dans : (\circ) $e = 23$ nm, (\square) $e = 18.5$ nm, (\diamond) $e = 15.5$ nm et (\square) $e = 14$ nm. $M_N = 250$ kg/mol et $\Sigma = 0.0065$

de chaînes libres et greffées est faible. Des simulations en champ auto cohérent montrent que I_{eq} dans le cas idéal est une fonction de l'unique variable Σ/Σ_{max} lorsque l'épaisseur de l'échantillon est grande devant l'extension de la brosse. Lorsque cette épaisseur est inférieure à cette limite, I_{eq} devient une fonction de l'unique paramètre Σ/Σ_e .

Concernant la dynamique des chaînes greffées, nous avons observé que pour une épaisseur de fondu e supérieure à environ 45 nm, le temps de relaxation du système est identique à celui mesuré lors des expériences d'interdigitation. Le procédé de fabrication en soi n'a alors pas d'influence sur la cinétique d'équilibration. D'autre part, nos mesures montrent que le confinement du système en dessous de 45 nm accélère de manière significative la cinétique de relaxation du système brosse/fondu. Ce comportement semble aller dans le sens d'une hypothèse de réduction de la température de transition vitreuse de l'échantillon, mais une étude plus approfondie est nécessaire pour mettre directement en évidence une telle corrélation entre dynamique d'équilibration et température de transition vitreuse. Nous avons commencé à développer un dispositif expérimental permettant de mesurer la température de transition vitreuse de nos systèmes par dilatométrie [90]. De telles mesures permettront de vérifier s'il y a ou non un déplacement de la T_g dans nos systèmes, et donc d'avancer plus dans une éventuelle corrélation entre évolution de T_g et changement de dynamique chaînes greffées associé au confinement.

Plusieurs études théoriques expliquent les diminutions de T_g observées en supposant qu'il existe à la surface libre une fine couche dite « fluide » où les chaînes possèdent localement une mobilité accrue [93, 94, 95]. Cette hypothèse semble être également en accord qualitatif avec des mesures de propriétés viscoélastiques de films fins de polymère. Par exemple, les résultats expérimentaux de Chai *et al* ont montré qu'un polymère pouvait relaxer de manière visqueuse sur une fine couche, dont on ne connaît pas l'épaisseur, à des températures inférieures à T_g [96]. Si une telle mobilité de surface existe dans notre système expérimental, alors le profil de densité d'une brosse confinée devrait relaxer à des températures inférieures à T_g . Sur le temps d'une campagne de réflectivité neutron, c'est à dire une semaine, nous n'avons pas observé une telle relaxation, mais il est fort possible que ce type de relaxation soit beaucoup plus lent. Il serait intéressant de mesurer le

profil de densité d'un système juste après dépôt du fondu, puis de le conserver plusieurs mois sous atmosphère inerte à une température inférieure à la température de transition vitreuse de ces systèmes mesurée au préalable par dilatométrie. À la fin de ce délai d'attente, il serait possible de remesurer le profil de densité de l'échantillon et ainsi d'observer s'il a changé ou non. Nous n'avons malheureusement pas pu mettre en œuvre cette expérience faute de temps, mais elle pourrait montrer à l'échelle moléculaire s'il y a ou non une mobilité accrue des chaînes à la surface libre pour des températures inférieures à T_g .

Conclusion

Dans cette première partie de présentation et de discussion de nos résultats, nous nous sommes appuyés sur la réflectivité de neutrons pour étudier des propriétés statiques et dynamiques de brosses de polymère immergées dans un fondu. L'inversion des spectres de réflectivité, grâce à un programme que nous avons développé, permet de remonter aux profils de densité des chaînes greffées lorsque ces dernières sont soumises à différents types de sollicitations. En tirant avantage de la possibilité de geler les chaînes de polystyrène par une trempe de l'échantillon, nous avons pu suivre la relaxation de chaînes greffées initialement déstabilisées. L'introduction de la quantité que nous avons nommée *degré d'interdigitation* a permis de quantifier les propriétés statiques et dynamiques des chaînes greffées. Ces expériences ont permis de sonder l'influence des différents paramètres moléculaires sur le temps caractéristique de cicatrization d'une interface entre un fondu et des chaînes greffées initialement recroquevillées sur le substrat. La cinétique de relaxation d'un tel système est principalement contrôlée par la masse des chaînes greffées et de manière plus faible par la masse des chaînes libres et la densité de greffage. Ces observations expérimentales sont en bon accord avec un modèle en loi d'échelle que nous avons développé et qui est basé sur le mécanisme de rétraction de bras des polymères en étoile. Une fois les chaînes équilibrées, nos mesures montrent que le degré d'interdigitation du système ne dépend que de la densité de greffage et de la masse des chaînes greffées dans la gamme de paramètres expérimentaux utilisés. Dans une deuxième temps, nous avons étudié l'influence d'un taux de cisaillement constant sur une brosse immergée dans un fondu et équilibrée au préalable. Les résultats expérimentaux de cette étude montrent que le profil de densité des chaînes greffées est fortement affecté par ce deuxième type de sollicitation. Plus particulièrement, le cisaillement a pour effet d'expulser les chaînes libres de la brosse avec pour conséquence une diminution significative du degré d'interdigitation. Ces résultats procurent la première preuve expérimentale du découplage entre les chaînes libres et les chaînes greffées au-dessus d'un taux cisaillement seuil prédit théoriquement par le modèle de Françoise Brochard et Pierre Gilles de Gennes. L'autre fait marquant de cette partie de l'étude est que changement de conformation des chaînes greffées sous l'effet du cisaillement a pour effet de modifier singulièrement la cinétique de relaxation des chaînes greffées. Ce phénomène ouvre plusieurs questions scientifiques sur l'influence de l'étirement des chaînes sur leur cinétique de relaxation. Une autre modification de la dynamique de chaînes greffées apparaît lorsque les chaînes libres et greffées sont confinées dans une épaisseur comparable à leur rayon de giration. Le suivi de la cinétique de relaxation des chaînes déséquilibrées initialement par le procédé de fabrication (par *spin-coating*) a montré que la mobilité des chaînes est accrue en dessous d'une certaine épaisseur de confinement. Ces résultats expérimentaux semblent être en cohérence avec les observations d'une diminution de la température de la transition vitreuse dans les films fins de polymère, mais une étude plus approfondie serait nécessaire afin de pouvoir l'affirmer. En bref, ces trois volets expérimentaux ont permis de montrer que la dynamique des chaînes greffées n'est pas universelle, mais dépend de la façon dont le système a été initialement déstabilisé. La réflectivité de neutrons est une technique permettant de sonder à l'échelle moléculaire la conformation et la dynamique de chaînes greffées. Le couplage d'une telle technique avec des mesures macroscopiques d'adhésion et de friction permettrait de faire le lien

entre la dynamique de chaînes de surface et les propriétés mécaniques de matériaux composites, et donc de mieux comprendre comment ces quantités mécaniques sont affectées à la fois par les paramètres moléculaires et par les procédés de mise en œuvre.

Deuxième partie

Résultats sur le glissement d'une solution de polymère sur une surface greffée

Introduction

Les polymères en solution sont présents dans de nombreuses applications technologiques. On peut citer par exemple l'utilisation de solutions de polyacrylamides sous pression afin d'extraire le pétrole brut des puits. Dans un tel cas de figure, les polymères servent à rendre le fluide d'extraction (l'eau) plus visqueux afin de pousser plus efficacement le brut à récupérer. Les solutions de polymère jouent également un rôle important dans le monde biologique. Certains polymères comme le hyaluronan et la lubricine présents dans le liquide synovial semblent participer à la lubrification des articulations chez les vertébrés [97]. Dans ces systèmes, l'adsorption potentielle de chaînes de polymère sur les surfaces mises en jeu peut conduire à la formation de pseudo-brosses pouvant se coupler avec les chaînes libres de la solution. L'influence de ce couplage sur l'écoulement des solutions de polymère est encore à ce jour une question non totalement élucidée.

Si le problème ressemble beaucoup au cas de l'écoulement d'un fondu sur une surface, que nous avons présenté dans le chapitre 1, le fait de remplacer le fondu par une solution de polymère introduit un paramètre supplémentaire au problème qui est la fraction volumique en chaînes libres que nous noterons ϕ . Ce paramètre contrôle la dynamique des chaînes en solution ainsi que leur degré d'interdigitation avec les chaînes de surface. Nous souhaitons dans cette seconde partie présenter quelques premiers résultats sur cette question. Par une approche de type Flory, Pierre-Gilles de Gennes a établi un diagramme décrivant l'extension des chaînes greffées et leur degré d'interdigitation en fonction de la densité de greffage et de la fraction volumique en chaînes libres [5]. Dans cette introduction, nous allons décrire brièvement les différentes phases de ce diagramme représenté sur la figure 16 afin de montrer comment la fraction volumique en chaînes libres est susceptible de contrôler le couplage entre la solution et la brosse de polymère. Lorsque l'indice de polymérisation des chaînes libres P est supérieur à celui des chaînes greffées N , le diagramme proposé se décompose en 4 parties. La partie II du diagramme correspond à des densités de greffage pour lesquelles les chaînes greffées interagissent entre elles, c'est-à-dire pour une distance entre points d'ancrage inférieure au rayon de Flory R_F . La brosse peut être vue dans ces conditions comme en empilement compact de blobs de taille D reliée à la densité de greffage par $\Sigma = a^2/D^2$. Dans cette zone, la pression osmotique associée à la solution $\Pi = kT/\xi^3$ est plus faible que la pression osmotique régnant au sein de la brosse. Par conséquent, l'extension de la brosse n'est pas influencée par la solution et les chaînes libres ne peuvent pénétrer la brosse. L'extension de la brosse est alors donnée par le modèle d'Alexander-de Gennes : $L = Na\Sigma^{1/3}$. L'égalisation des pressions osmotiques entre la solution et la brosse s'opère lorsque la taille d'un blob de solution ξ vaut D . Cette limite correspond $\Sigma = \phi^{3/2}$. Au-dessus de ce seuil, la pression osmotique de la solution comprime la brosse sans que les chaînes libres ne puissent y pénétrer de manière significative (zone III). L'épaisseur de la brosse comprimée est alors donnée par égalisation des potentiels chimiques : $L = aN\Sigma\phi^{-1}$. La compression des chaînes greffées s'opère jusqu'à ce que la concentration en chaînes libres soit suffisamment grande pour pouvoir écranter les interactions de volume exclu entre chaînes greffées. Au-dessus de ce seuil défini par $\Sigma = \phi^{7/8}N^{-1/2}$ (zone IV), les chaînes greffées adoptent une conformation d'une chaîne idéale de blobs dont la taille ξ est définie par la fraction volumique de la solution ($\xi = a\phi^{-3/4}$). L'extension de la brosse est alors donnée par $L = \xi\sqrt{N/g} = aN^{1/2}\phi^{-1/8}$.

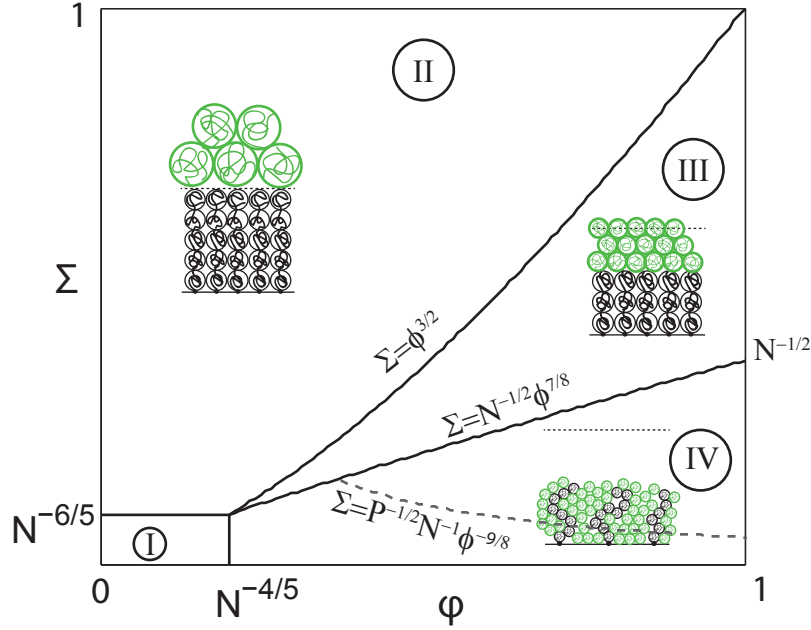


FIGURE 16 – Diagramme de phase des conformations des chaînes greffées d'indice de polymérisation N et de densité de greffage Σ exposée à une solution de fraction volumique ϕ et d'indice de polymérisation des chaînes libres P ($P > N$).

et la pénétration des chaînes libres au sein de la brosse est totale. C'est donc dans cette zone du diagramme que les chaînes libres et les chaînes greffées peuvent s'enchevêtrer. De plus, dans un tel cas de figure, la solution est assez concentrée pour que la dynamique des chaînes libres soit contrôlée par le mécanisme de reptation ($\phi > P^{-4/5}$). Par conséquent, on retrouve ici les deux grands ingrédients (enchevêtrements brosse/solution + reptation) qui sont responsables de la transition de glissement observée dans les fondus. Cette discussion soulève donc la question de savoir si le mécanisme de transition de glissement sur une surface greffée peut être extrapolé au cas des solutions de polymère enchevêtrés. Une étude récente réalisée par Boukany *et al.* [98] montre que l'écoulement d'une solution d'ADN est modifié par la présence de chaînes d'ADN greffées en surface. Plus précisément, ces expériences montrent une transition de glissement similaire à celle observée dans le cas d'un fondu de polymère pour. Cependant, l'influence des différents paramètres moléculaires sur les mécanismes moléculaires régissant la transmission de la contrainte visqueuse reste encore à ce jour inconnu. Ainsi, l'objectif de cette deuxième partie du manuscrit est de comprendre théoriquement et de mesurer expérimentalement l'influence de la concentration sur le glissement des solutions de polymère s'écoulant sur une surface greffée. Dans un premier temps, nous présenterons une extrapolation du modèle de Françoise Brochard au cas des solutions de polymères enchevêtrés. Nous avons comparé les prédictions de ce modèle avec les premières mesures de vitesses de glissement à la paroi que nous avons effectuées grâce à la vélocimétrie par photolyse en volume. Le principe de fonctionnement de ce dispositif expérimental sera tout d'abord présenté pour ensuite terminer sur les premiers résultats expérimentaux obtenus lors de cette étude.

Chapitre II.1

Extrapolation du modèle de Brochard sur le glissement en solution

Comme dans le cas du fondu, le degré d'interdigitation entre les chaînes libres et les chaînes greffées détermine le type de couplage dynamique. Vis-à-vis du diagramme présenté précédemment, on peut dissocier deux régimes. Dans le premier régime, que nous appellerons *régime de chaînes greffées dominantes*, la fraction volumique en chaînes libres est trop faible pour qu'il y ait interdigitation entre la brosse et la solution (zone II et III du diagramme). Le deuxième régime, appelé *régime de chaînes libres dominantes*, correspond quant à lui à des fractions volumiques pour lesquelles l'interdigitation est totale (zone IV du diagramme). Ce chapitre est consacré à la description du glissement dans ces deux cas de figure en s'appuyant sur les travaux de Pierre-Gilles de Gennes et de Francoise Brochard dont nous rappellerons brièvement les arguments physiques [43, 50].

II.1.1 Régime de chaînes greffées dominantes

Lorsque les chaînes libres ne peuvent pénétrer la brosse, cette dernière peut être assimilée à une surface idéale. Par analogie avec l'écoulement de fondu sur une surface idéale, la contrainte de friction σ résulte du glissement des blobs de la solution sur les blobs de la brosse à une vitesse de glissement V_g :

$$\sigma = kV_g \quad (\text{II.1.1})$$

Le coefficient k a la dimension d'une viscosité divisée par une longueur. Pour un écoulement de fondu ce coefficient au rapport entre la viscosité d'un fluide de monomère sur la taille d'un monomère. Pour les solutions, le coefficient k devient le rapport entre la viscosité du solvant η_s et la taille d'un blob ξ . La contrainte visqueuse exercée par l'écoulement s'écrit alors :

$$\sigma = \frac{\eta_s}{\xi} V_g \quad (\text{II.1.2})$$

Cette contrainte est également reliée par les lois de l'hydrodynamique au taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ et à la viscosité de la solution η :

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (\text{II.1.3})$$

À partir de $\dot{\gamma} = V_g/b$ et de l'égalisation des deux équations précédentes, on trouve l'expression reliant la longueur de glissement b à la viscosité de la solution η :

$$b = b_\infty = \xi \frac{\eta}{\eta_s} = aP^3 \phi^{15/4} \quad (\text{II.1.4})$$

Cette expression prédit que la longueur de glissement est indépendante du taux de cisaillement appliqué dans le régime de chaînes greffées dominantes et qu'elle croît fortement avec la fraction

volumique. Dans ce régime d'interdigitation, la brosse de polymère peut être vue comme un moyen efficace d'inhiber l'adsorption des chaînes libres.

II.1.2 Régime de chaînes libres dominantes

Lorsque la fraction volumique en chaînes libres devient supérieure au seuil d'écrantage des interactions de volume exclu au sein de la brosse ($\phi > N^{4/7} \Sigma^{8/7}$, zone IV), l'écoulement des chaînes libres de la solution est gêné par les enchevêtrements avec les chaînes greffées. Le coulisement des chaînes libres autour des chaînes greffées exerce alors une force de friction sur les chaînes greffées. Le calcul de cette force de friction peut se faire en utilisant les mêmes arguments physiques que pour le fondu qui repose sur le calcul de l'énergie dissipée par unité de volume $T\dot{S}$ dans une solution semi-diluée [2] :

$$T\dot{S} = \eta_s \frac{V_{\text{tube}}^2}{\xi^2} \quad (\text{II.1.5})$$

où V_{tube} est la vitesse curviligne d'une chaîne de polymère le long de son tube. Cette vitesse curviligne peut être exprimée en fonction de la vitesse de glissement à la paroi V_g par $V_{\text{tube}} = \frac{P}{g} V_g$ où g est le nombre de monomères par blob de solution. L'énergie dissipée par chaîne étant égal au le travail exercé par une chaîne coulissante $f_V \cdot V_g$, on en déduit :

$$F_t \cdot V_t = f_V \cdot V_g = \eta_s \xi \left(\frac{P}{g} \right)^3 V_g^2 = \eta_s a P^3 \phi^3 V_g^2 \quad (\text{II.1.6})$$

Cette force f_V décrit l'action de chaque chaîne libre enchevêtrée avec une chaîne greffée. La force totale s'exerçant sur une chaîne greffée s'exprime donc :

$$F_v = X \cdot f_V \quad (\text{II.1.7})$$

où X est le nombre moyen de chaînes libres enchevêtrées avec la chaîne greffée. Dans le cas d'une solution semi-diluée X devient $X = N/g = N\phi^{5/4}$. *In fine*, la force totale F_V exercée sur une chaîne greffée est donnée par :

$$F_V = \eta_s a N P^3 \phi^{17/4} V_g = \eta N a V_g \quad (\text{II.1.8})$$

Sous l'effet de cette force, les chaînes greffées s'allongent en un cylindre de diamètre D . Cette élongation génère alors une contrainte de rappel élastique σ_{el} , qui est décrite par la loi de Pincus dans l'hypothèse où les chaînes greffées se comportent de manière indépendante :

$$\sigma_{\text{el}} = \frac{\Sigma k_B T}{a^2 D} \quad (\text{II.1.9})$$

où D est le diamètre de la chaîne.

II.1.2.1 Régime de faible densité de greffage

Dans le régime de faible densité de greffage qui sera défini par la suite, les chaînes greffées se comportent de manière indépendante et chacune contribue de manière égale à la transmission de la contrainte visqueuse σ . On en déduit alors que $\sigma = \Sigma/a^2 F_V$. Pour de faibles vitesses de glissement, la conformation des chaînes greffées n'est pas influencée de manière significative par l'écoulement, par conséquent le diamètre D vaut $R(\phi) = a\sqrt{N}\phi^{-1/8}$. Ce régime de très faibles déformations se poursuit jusqu'à un seuil de vitesse V_0 où la contrainte de friction devient égale à la contrainte de rappel élastique.

$$\sigma(V_g = V_0) = \sigma_{\text{el}}(D = R) \quad (\text{II.1.10})$$

Cette condition permet alors de déterminer V_0 en fonction des paramètres moléculaires :

$$V_0 = \frac{k_B T}{a^2 \eta_s} N^{-3/2} P^{-3} \phi^{-29/8} \quad (\text{II.1.11})$$

Ainsi pour $V_g < V_0$ on obtient une longueur de glissement indépendante de V_g et de ϕ :

$$V_g < V_0 \Rightarrow \begin{cases} \sigma = \frac{\Sigma}{a} \eta N V_g \\ b = \frac{V_g}{\sigma/\eta} = \frac{a}{\Sigma N} \end{cases} \quad (\text{II.1.12})$$

Quand V_g devient supérieure à V_0 les chaînes greffées commencent à s'étirer progressivement jusqu'au seuil de désenchevêtrement, c'est-à-dire lorsque le cylindre atteint un diamètre D égal à la distance entre enchevêtrements $D = D^* = \xi$. En équilibrant la contrainte de rappel élastique avec la contrainte de friction, on peut ainsi calculer la vitesse de glissement seuil V^* définie par :

$$\sigma(V_g = V^*) = \sigma_e(D = \xi) \quad (\text{II.1.13})$$

V^* est alors donnée par :

$$V^* = \frac{k_B T}{\eta_s a^2} N^{-1} P^{-3} \phi^{-3} \quad (\text{II.1.14})$$

Dans le régime $V_g > V^*$ les chaînes restent dans leur état étiré et la contrainte atteint un plateau σ^* :

$$V^* < V_g \Rightarrow \begin{cases} \sigma^* = \frac{\Sigma}{a^2} \frac{k_B T}{\xi} \\ b = \frac{\eta V_g}{\sigma^*} \end{cases} \quad (\text{II.1.15})$$

Ce régime similaire au régime marginal dans les fondus n'est plus stable lorsque la fréquence du processus de réenchevêtrement $1/\tau_{\text{rep}}$, devient inférieure à la fréquence de l'écoulement à l'échelle d'un enchevêtrement V_g/D^* . Ce seuil correspond à une vitesse de glissement $V^{**} = D^*/\tau_{\text{rep}} = \frac{a}{\tau_0} P^{-3} \phi^{-9/4}$. À partir de ce seuil, l'écoulement ne laisse pas le temps aux chaînes libres de se réenchevêtrer avec les chaînes greffées. Les chaînes libres et greffées sont alors découplées et l'on passe d'une friction de type « enchevêtrée » à une friction de « Rouse » $\sigma_R = \nu(\eta_s/\xi)(N/g)V_g$. Ainsi, pour $V_g > V^{**}$, la longueur de glissement redevient indépendante de V_g et sature à une valeur b_{max}

$$V^{**} < V_g \Rightarrow \begin{cases} \sigma = \frac{a^2}{\Sigma} \frac{\eta_s}{a} N \phi^2 V_g \\ b_{\text{max}} = \frac{a}{\Sigma N} P^3 \phi^{7/4} \end{cases} \quad (\text{II.1.16})$$

Pour résumer ces calculs, nous pouvons dire que l'utilisation des arguments physiques du modèle de Françoise Brochard peuvent être extrapolés au cas des solutions enchevêtrées dans le régime des chaînes libres dominantes. Ces calculs font apparaître un régime marginal du même type que pour les fondus où la contrainte visqueuse ne dépend plus de la vitesse de glissement de la paroi. Toujours en s'appuyant sur le mécanisme des fondus, ce régime marginal perdure jusqu'à ce qu'il y ait découplage complet entre les chaînes libres et les chaînes greffées. Dans le cas d'une solution de polymère, les seuils délimitant les différents régimes de friction et les longueurs de glissements dépendent désormais fortement de la fraction volumique en chaîne ($V^* \propto \phi^{-3}$ et $V^{**} \propto \phi^{-9/4}$)

II.1.2.2 Régime de densité de greffage intermédiaire.

Cette extrapolation du modèle de glissement repose entre autres sur un modèle d'enchevêtrements binaires supposant que le nombre de chaînes libres enchevêtrées avec une chaîne greffée est donné par $X = N/g$. Cette expression implique que la densité surfacique (adimensionnée) de chaînes libres enchevêtrées notée Σ_P est donnée par :

$$\Sigma_P = \Sigma X = \Sigma \frac{N}{g} \quad (\text{II.1.17})$$

Par conséquent, plus la densité de greffage sera élevée, plus la quantité Σ_P sera importante. Cette expression tient jusqu'à ce que Σ_P sature à une valeur maximale correspondant à la densité surfacique de chaînes libres dans la solution $\Sigma_P^{\max} = \phi^{1/8} P^{-1/2}$. Cette valeur est atteinte pour une densité de greffage des chaînes greffées Σ_c dépendant de la fraction volumique :

$$\Sigma_c(\phi) = N^{-1} P^{-1/2} \phi^{-9/8} \quad (\text{II.1.18})$$

Au-dessus de ce seuil, le nombre d'enchevêtrements brosse/fondu devient indépendant de Σ ce qui change les lois d'échelles de la manière suivante :

$$\Sigma > \Sigma_c(\phi) \Rightarrow \begin{cases} \sigma(V_g < V^*) & = P^{2.5} \phi^{25/8} \frac{\eta_s}{a} V_g \\ b_0 & = a P^{1/2} \phi^{5/8} \\ V^* & = \Sigma \frac{kT}{\eta_s a^2} P^{2.5} \phi^{-19/8} \end{cases} \quad (\text{II.1.19})$$

Par conséquent, la zone IV du diagramme représentée figure 16 se décompose en deux parties du point de vue dynamique. Dans le régime de chaînes mobiles dominantes, la longueur de glissement en dessous du taux de cisaillement $\dot{\gamma}^*$ critique sera tantôt indépendante de ϕ pour $\Sigma < \Sigma_c(\phi)$ tantôt une fonction croissante de ϕ . L'évolution de la longueur de glissement en fonction ϕ se comporte alors de trois manières différentes suivant la valeur de Σ . L'évolution de b en fonction de ϕ pour ces trois plages de densité de greffage est schématiquement représentée figure II.1.1. Pour une brosse dense ($\Sigma > \Sigma_{\max}$), le système se trouve toujours dans le régime de chaînes greffées dominantes. Quelle que soit la fraction volumique en chaînes libres, il n'y pas d'interdigitation entre la brosse et la solution et la longueur de glissement est une fonction croissante de ϕ défini par l'équation II.1.4 ($b \propto \phi^{15/4}$). Pour $N^{-1.2} P^{-0.2} < \Sigma < \Sigma_{\max}$, une augmentation de la fraction volumique se traduit tout d'abord par une augmentation de la longueur de glissement ($b \propto \phi^{15/4}$) jusqu'à ce que la fraction volumique soit suffisamment importante pour passer dans le régime des chaînes mobiles dominantes. La pénétration des chaînes mobiles a pour effet de faire chuter la longueur de glissement, mais la densité de greffage est ici trop importante pour que les chaînes greffées soient considérées comme indépendantes. La longueur de glissement est alors un fonction croissante de ϕ dans ce régime définie par l'équation II.1.19 ($b \propto \phi^{5/8}$). Enfin, pour $\Sigma < N^{-1.2} P^{-0.2}$, l'évolution de b se décompose en trois parties. Le régime de chaînes greffées dominantes est le même que pour les deux cas de figure précédents, mais le régime des chaînes mobiles dominantes est désormais séparé en deux. Au début de la pénétration des chaînes libres, l'écoulement est décrit par l'extrapolation du modèle de Françoise Brochard dans le cas des faibles densités de greffage. La longueur de glissement est indépendante de ϕ : $b = a/N\Sigma$. L'augmentation de la fraction volumique a pour effet d'augmenter le nombre d'enchevêtrements entre une chaîne greffée et les chaînes libres jusqu'à ce la la densité de greffage $\Sigma_c(\phi)$ devienne inférieure à Σ . La dynamique des chaînes est alors décrite par l'extrapolation du modèle de Françoise Brochard dans le régime des densités de greffage intermédiaires et la longueur de glissement redevient une fonction croissante de ϕ : $b \propto \phi^{5/8}$.

Pour chacune de ses plages de densité de greffage, on remarque les calculs en loi d'échelle prédisent toujours une diminution abrupte de la densité de greffage lorsque les chaînes libres pénètrent la brosse. Ces sauts sont dus au fait que l'approche en loi d'échelle décrit l'interdigitation comme étant soit totale, soit nulle. La réalité est sans doute bien moins tranchée comme nous avons pu le voir grâce aux simulations en champ auto cohérent dans les fondus.

Conclusion sur la modélisation

Les calculs de ce court chapitre théorique ont permis de montrer la différence de coulage entre une surface greffée et une solution de polymère enchevêtrés dans deux cas de figure. Dans le régime

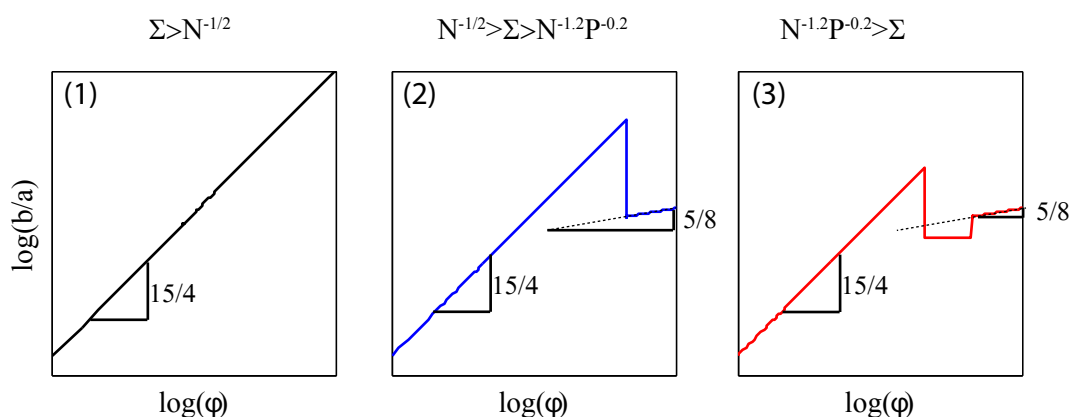


FIGURE II.1.1 – Évolution schématique de la longueur de glissement b en fonction de la fraction volumique de la solution ϕ pour trois plages de densités de greffage pour une un taux de cisaillement infiniment petit.

de chaînes greffées dominantes, la brosse de polymère peut être assimilée à une surface idéale. La longueur de glissement dépend alors fortement de la fraction volumique de la solution, mais reste indépendante du taux de cisaillement. Lorsque la fraction volumique est suffisamment élevée pour qu'il y ait pénétration des chaînes libres au sein de la brosse, l'extrapolation du modèle de Françoise Brochard laisse apparaître une transition de glissement à partir d'un taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}^*$. Les seuils de cette transition sont très sensibles à la fraction volumique ce qui devrait faciliter la détermination expérimentale de ces dépendances. Nous avons entrepris par la suite de mesurer expérimentalement la vitesse de glissement à la paroi de solution de polymère s'écoulant sur une surface greffée grâce à la vélocimétrie par photolyse en volume afin de mesurer l'influence de la concentration et des différents paramètres moléculaires sur le glissement.

Chapitre II.2

La vélocimétrie par photolyse en volume

Une technique largement utilisée en hydrodynamique afin de déterminer le profil de vitesse dans un écoulement de fluide consiste à disperser un faible nombre de particules fluorescentes et de suivre leur mouvement ¹. L'utilisation d'une telle technique pour déterminer la vitesse de glissement à la paroi de solution de polymère pose cependant deux problèmes majeurs. D'une part, les particules fluorescentes utilisées sont en général trop grandes par rapport à la taille des chaînes de polymère ce qui peut perturber l'écoulement. D'autre part, la détermination de la position de l'interface n'est pas aisée, ce qui entraîne une détermination de la vitesse de glissement moins précise. Nous avons donc choisi de mesurer V_g par une méthode optique développée dans l'équipe de Hubert Hervé et Lilane Léger au Collège de France qui est fondée sur la modification par un écoulement d'un profil de fluorescence donné [99, 77, 17]. Ce chapitre présente le principe de fonctionnement de ce dispositif expérimental permettant à la fois de cisailier nos solutions de polymères marqués et de mesurer la vitesse de glissement à la paroi. Le coefficient d'auto diffusion des chaînes en solution étant un paramètre déterminant pour la bonne réalisation de ce type de mesure, nous avons entrepris de mesurer cette quantité. La fin de ce chapitre présentera les mesures du coefficient d'auto diffusion des solutions utilisées en vélocimétrie ainsi que principe de fonctionnement du dispositif ayant permis ces mesures.

II.2.1 La fluorescence

Un électron dans un état fondamental électronique peut passer dans un état excité par absorption d'un photon de longueur d'onde λ_0 . Cet état étant instable, l'électron se désexcite après environ 10^{-8} s. Les modes de désexcitation sont variées, mais seuls deux modes sont radiatifs. La phosphorescence emprunte un état excité intermédiaire métastable dont la durée de vie peut atteindre la dizaine de secondes. La fluorescence, quant à elle, est le chemin correspondant à la désexcitation directe vers l'état fondamental en émettant un photon de longueur d'onde λ_e inférieure à λ_0 ². Le rendement quantique de fluorescence est défini comme le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés. Il dépend des différents taux de transitions radiatives ou non. Ces taux de transition sont influencés par la structure de la molécule considérée ainsi que par l'environnement comme le solvant, les solutés ou la surface. Ce rendement de fluorescence dépend fortement du milieu et constitue une propriété locale. La fluorescence nécessitant l'absorption de lumière, l'intensité du rayonnement d'excitation est atténuée par la propagation

1. Cette technique est dénommée PIV pour Particle Imaging Velocimetry

2. Un photon émis ne peut avoir une énergie supérieure au photon incident (déplacement de Stokes)

dans le milieu sur une épaisseur e . L'évolution de cette intensité en fonction de e est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$I(e) = I_0 10^{-\epsilon e c_{\text{flu}} \quad (\text{II.2.1})$$

où ϵ est l'absorptivité molaire (aussi appelé coefficient d'extinction molaire), c_{flu} est la concentration en marqueurs fluorescents et I_0 est l'intensité du faisceau incident. Si l'on souhaite que l'intensité de fluorescence soit proportionnelle à la concentration c_{flu} il est alors nécessaire d'avoir une concentration ou une épaisseur d'échantillon limitant l'absorption, c'est à dire vérifiant $c_{\text{flu}} \ll (\epsilon e)^{-1}$. L'intensité I_{flu} de fluorescence est alors donnée par :

$$I_{\text{flu}} \propto I_0 \Phi \epsilon e c_{\text{flu}} \quad (\text{II.2.2})$$

où Φ est le rendement quantique de fluorescence.

II.2.2 Le photoblanchiment

L'équation II.2.1 donnant l'intensité de fluorescence en fonction de c_{flu} reste valable pour de faibles intensités du faisceau incident I_0 . Un flux lumineux trop intense peut donner lieu à des phénomènes parasites entraînant des non-linéarités voir des modifications photochimiques dont le photoblanchiment. Cette modification affecte le spectre d'émission des marqueurs et vient inhiber la fluorescence de manière irréversible. Ce phénomène a pour conséquence de diminuer c_{flu} dans les zones de l'échantillon où l'intensité excitatrice est forte. Les réactions de photoblanchiment sont en général complexes, et souvent leurs caractéristiques sont assez mal déterminées dans la littérature, car elles dépendent fortement du type de molécule fluorescente. Par exemple, d'après les expériences de Kaminov *et al.*[100], la diminution de c_{flu} en fonction du temps, t , d'exposition à un faisceau lumineux d'intensité I_0 est contrôlée par :

$$\frac{\partial c_{\text{flu}}(x, t)}{\partial t} = -K I_0(x) c_{\text{flu}}(x, t) \quad (\text{II.2.3})$$

où K est une constante rendant compte de l'efficacité du photoblanchiment. Cette constante est affectée par la concentration en sondes fluorescentes, et par leur environnement (polarité, pH, etc). On remarque que la quantité de marqueurs photolysés dépend exponentiellement du temps photoblanchiment et de l'intensité. Le profil de concentration « imprimé » n'est pas toujours proportionnel au profil d'intensité du faisceau incident. Les marqueurs fluorescents utilisés dans cette expérience sont des chaînes de PDMS sur lesquelles Eric Drockenmuller et Celine Cohen [101] ont lié de manière covalente une molécule fluorescente en chaque extrémité de chaîne : le (7-nitrobenzo, 2-oxa, 1,3-diazole, ou NBD). Le NBD émet à 510 nm et le rendement de fluorescence est maximal pour $\lambda_0 = 453$ nm comme nous pouvons l'observer sur la figure II.2.1. Cette condition de rendement maximal est déterminée dans le PDMS et peut varier suivant la polarité du solvant. Ces marqueurs fluorescents ont l'avantage d'être de taille comparable à un monomère de PDMS et d'être liés aux chaînes de polymère, ce qui permet de ne pas perturber l'écoulement. De plus, le greffage du NBD sur les extrémités des chaînes de PDMS ne constitue qu'une faible perturbation du fondu de PDMS non marqué, et permet d'obtenir une très bonne compatibilité à de faibles concentrations en chaînes marquées.

II.2.3 Le principe de la mesure

Le principe de la mesure de vitesse par vélocimétrie laser par recouvrement de fluorescence après photolyse est schématisé sur la figure II.2.2. Cette méthode de vélocimétrie utilise un faisceau laser qui traverse une goutte de fondu de polymère sur l'épaisseur de l'entrefer noté e . La mesure de déroule alors en quatre étapes :

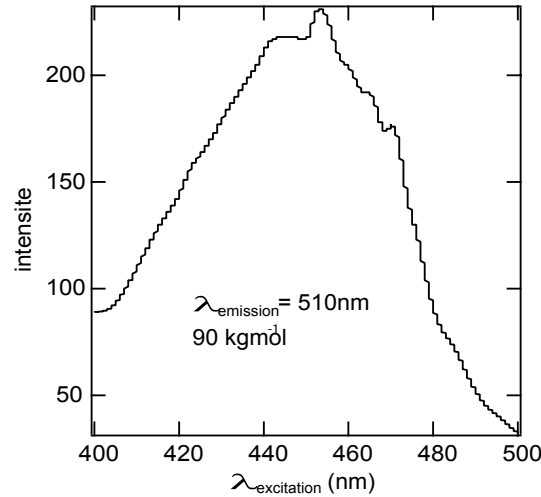


FIGURE II.2.1 – Spectre d'excitation du PDMS di-NBD terminé de masse 90 kg/mol pour une longueur d'onde d'émission de 510 nm.

- **L'écriture** : L'intensité du faisceau laser est largement augmentée afin de photolyser une ligne dans le fondu à travers toute la veine du fluide.
- **La première lecture** : La lame et le substrat sont déplacés en bloc devant le faisceau laser atténué le long de l'axe x afin de mesurer le profil de fluorescence $I_{\text{flu}}(x, t = 0)$. Cette étape permet de localiser la position de la ligne de photolyse créée à l'étape précédente.
- **Le cisaillement** : La lame supérieure est mise en mouvement à une vitesse V_t pendant un temps t_c . Lors de cette étape, le motif imprimé par photolyse se déforme sous l'effet de la convection.
- **La deuxième lecture** : L'échantillon est à nouveau déplacé en bloc devant le faisceau de lecture afin de déterminer le profil de fluorescence $I_{\text{flu}}(x, t = t_c)$ modifié par le cisaillement.

Plusieurs éléments sont importants dans la comparaison entre le profil de concentration initial et final et permettent de remonter au taux de cisaillement vrai subi par l'échantillon et à la vitesse de glissement à la paroi : le décalage du début d'apparition du trou de fluorescence, qui est la signature d'un glissement à la paroi, et l'élargissement de ce trou de fluorescence qui permet de mesurer le taux de cisaillement. Plus l'élargissement est grand, plus le taux de cisaillement est important. Il est à noter également que la diffusion des chaînes marquées peut également entraîner un élargissement du trou de fluorescence. Afin de négliger cette contribution, le temps nécessaire pour effectuer une mesure doit être suffisamment court par rapport aux temps caractéristiques de diffusion.

II.2.4 Mise en œuvre expérimentale

II.2.4.1 La source de lumière

La source de lumière utilisée est un laser à argon ionisé (modèle Innova 90 de chez Coherent) émettant une longueur d'onde $\lambda_0 = 458$ nm qui est la longueur d'onde accessible la plus proche du rendement maximale de fluorescence. On travaille en mode TEM00 qui permet d'obtenir une distribution radiale gaussienne de l'intensité lumineuse du faisceau. La puissance développée par le faisceau est d'environ 400 mW. Pour un temps de photolyse de 800 ms, l'intensité lumineuse minimale du trou de fluorescence atteint des valeurs proches du bruit de fond.

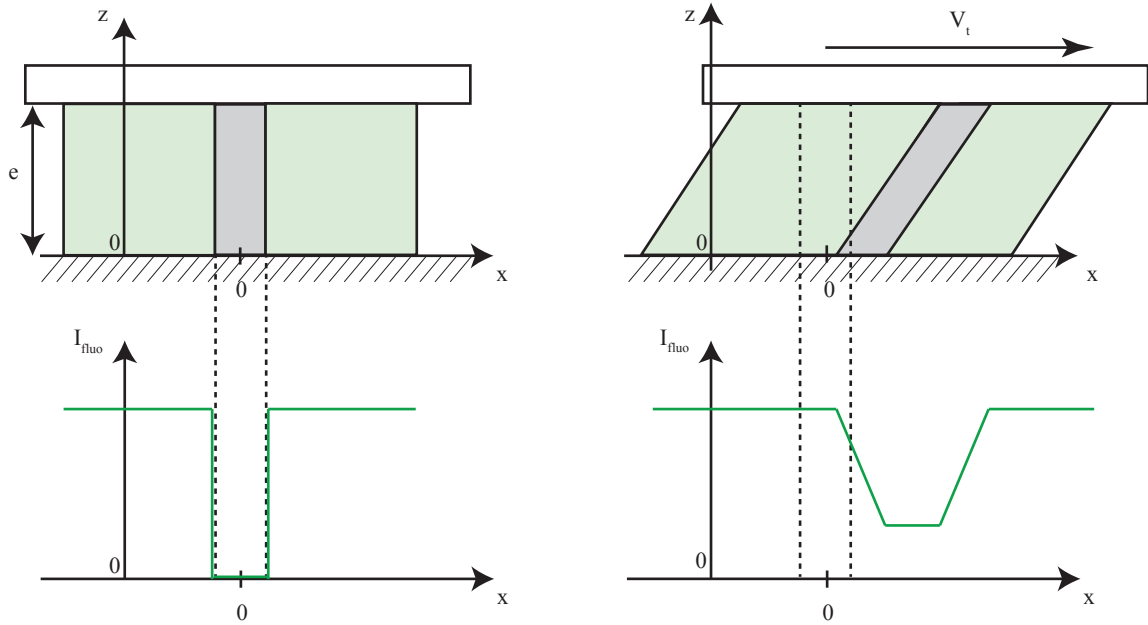


FIGURE II.2.2 – Principe de la méthode de vélocimétrie laser par photolyse en volume. (Gauche) motif de fluorescence imprimé par photolyse avec le profil de concentration en marqueurs fluorescents correspondant. (Droite) La lame supérieure est mise en mouvement avec une vitesse V_t et déforme le profil de fluorescence initial.

II.2.4.2 Montage expérimental

Le montage expérimental de vélocimétrie laser représenté figure II.2.3 a été mis au point initialement par Gilles Massey [77] puis a subi plusieurs modifications effectuées par Emmanuel Durliat [17] et Joselin Vasquez [99] afin de le rendre moins complaisant et de mieux contrôler le démarrage du cisaillement. Nous lui avons apporté très peu de modifications depuis, mais il a été nécessaire de construire un nouveau boîtier d'interfaçage et d'élaborer un nouveau programme LabView afin de pouvoir contrôler les différents composants du dispositif. Ce travail s'est fait grâce à l'aide du service ElInstru du Laboratoire de Physique des Solides. Le faisceau laser passe à travers un atténuateur permettant éventuellement de réduire l'intensité lumineuse d'un facteur 1000. Le faisceau laser passe ensuite à travers une lentille convergente (L_1) afin de focaliser le faisceau sur l'échantillon après avoir traversé le prisme de silice. L'incidence du faisceau est réglée de telle manière qu'il puisse traverser la solution de polymères marqués ainsi que la lame de cisaillement. Lorsque le faisceau est atténué, les marqueurs fluorescents éclairés émettent un rayonnement isotrope à 510 nm dont une partie est récupérée par la lentille convergente (L_2) qui focalise les rayons sur un diaphragme de diamètre 200 μm . La lumière est ensuite filtrée par un filtre interférentiel qui permet d'éliminer la longueur d'onde d'excitation. Il est à noter cependant que l'on perd environ 50% du signal de fluorescence, car le coefficient de transmission du filtre n'est maximal qu'à 550 nm. L'intensité lumineuse du faisceau filtré est ensuite mesurée grâce à un photomultiplicateur de gain 10^6 électrons par photon détecté (Hamamatsu R1635). Lors de la phase de photoblanchiment, l'obturateur du photomultiplicateur (O_2) est fermé afin de protéger sa surface sensible. L'atténuateur (O_1) est retiré du faisceau pendant environ 800 ms grâce à un électro-aimant. Après la phase de photolyse (ou phase d'écriture), l'atténuateur est replacé devant le faisceau pour commencer la première phase de lecture. Lors de la première phase de lecture, le prisme et la lame de cisaillement sont translatés dans la direction du futur cisaillement grâce à une platine de déplacement montée sur un moteur pas-à-pas et l'intensité de fluorescence est mesurée en fonction du déplacement,

lui-même mesuré par un capteur de déplacement rectiligne (MCB H12). On obtient alors le profil de fluorescence du trait « écrit » par le faisceau laser. Après cette première phase de lecture, la lame supérieure, fixée à une platine de déplacement, est translatée à une vitesse V_t pendant un temps t_c sans illumination du système. Le contrôle de la vitesse de translation est effectué par un moteur pas-à-pas monté sur une boîte vitesse permettant d'atteindre des vitesses allant de $1 \mu\text{m/s}$ à $140 \mu\text{m/s}$. Ce déplacement est également mesuré par un capteur de déplacement. À la fin de cette étape, le profil de concentration est mesuré de la même manière que dans l'étape de première lecture.

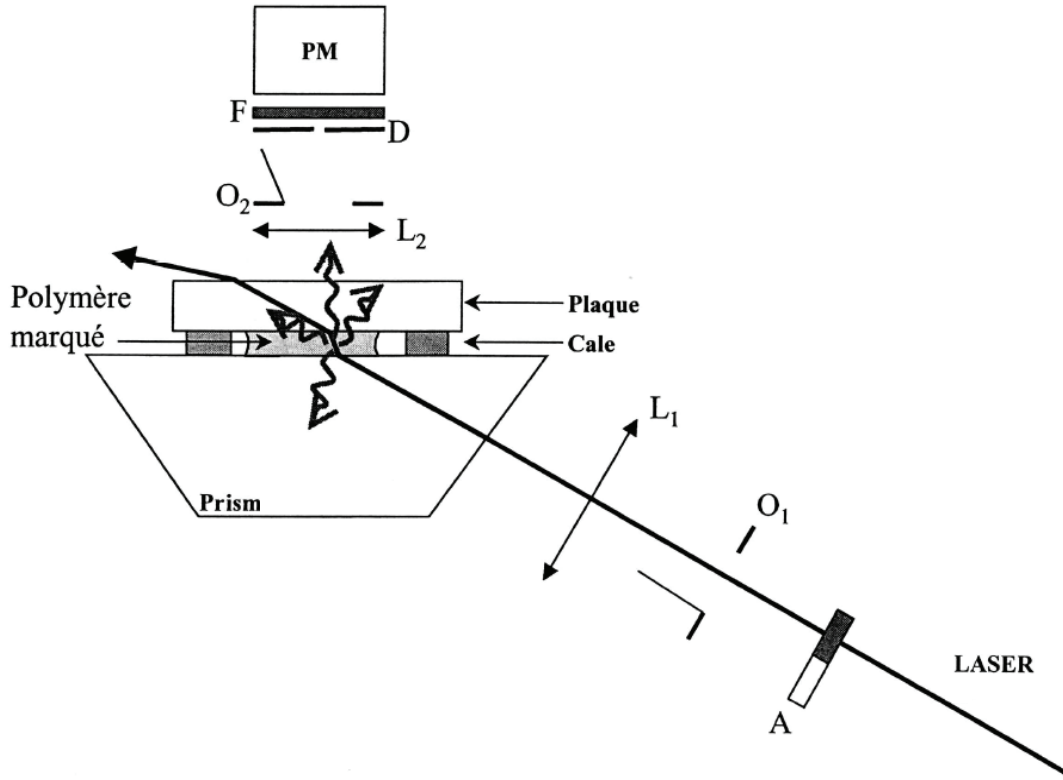


FIGURE II.2.3 – Schéma du montage de vélocimétrie laser par photoblanchiment en volume au moment de la lecture du profil de fluorescence. (A) atténuateur. (O_1) et (O_2) obturateurs. (L_1) lentille convergente permettant de focaliser le faisceau sur l'échantillon. (L_2) Lentille convergente permettant de focaliser le signal de fluorescence sur le diaphragme (D). La lumière est ensuite filtrée par un filtre interférentiel (F) avant d'être détectée sur le photomultiplicateur (PM). La lame de verre et le prisme peuvent être translatés de manière indépendante par rapport au faisceau dans la direction perpendiculaire au plan du schéma.

II.2.5 Détermination des vitesses de glissement

Pour de faibles concentrations en sondes fluorescentes, le photoblanchiment peut être considéré comme linéaire. Dans un tel cas de figure, le profil de concentration en sondes fluorescentes prendra la forme de la distribution radiale d'intensité du faisceau incident, c'est-à-dire une gaussienne homogène dans l'épaisseur de l'échantillon z . Le profil de fluorescence initial le long de l'axe de cisaillement (Ox) est alors donné par :

$$I_{\text{flu}}(x, t = 0) = I_0 - A \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{2\sigma_0^2}\right) \quad (\text{II.2.4})$$

La détermination des constantes A , σ_0 et x_0 s'effectue par un ajustement du profil mesuré initialement comme représenté sur la figure II.2.4. Après le cisaillement, le profil est déformé et n'est désormais plus indépendant de la coordonnée z . L'estimation du profil de fluorescence est alors donnée par la somme des contributions de chaque couche d'épaisseur dz ayant été translatée d'une quantité $v(z)t_c$ à condition que la diffusion ne soit pas dominante :

$$I_{\text{flu}}(x, t = t_c) = \frac{1}{e} \int_0^e I_{\text{flu}}(x - v(z)t_c, 0) dz \quad (\text{II.2.5})$$

En faisant l'hypothèse que le taux de cisaillement est homogène dans toute l'épaisseur de l'échantillon, le profil de vitesse est alors donné par $v(z) = V_g + \dot{\gamma}z$. Par intégration on trouve que le profil de fluorescence à la fin du cisaillement est donné par :

$$I_{\text{flu}} = I_0 - \frac{A\sigma_0}{(V_t - V_g)t_c} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left[\text{erf} \left(\frac{x - x_0 - V_g t_c}{\sqrt{2}\sigma_0} \right) - \text{erf} \left(\frac{x - x_0 - V_t t_c}{\sqrt{2}\sigma_0} \right) \right] \quad (\text{II.2.6})$$

Les valeurs de t_c et de V_t sont fixées ici par l'expérimentateur. Théoriquement, l'ajustement des données expérimentales post-cisaillement s'effectue donc avec un seul paramètre ajustable, V_g car les autres paramètres ont été déterminés précédemment par ajustement du profil de fluorescence initial. Cependant, il faut en pratique rendre le paramètre A ajustable pour obtenir un meilleur accord avec les données. La variation relative de A est au maximum de 15%. Elle correspond à une perte d'au plus 15% des molécules marquées qui correspond à un défaut d'alignement du montage. En effet, si l'axe de cisaillement est légèrement incliné par rapport à l'axe de translation de l'échantillon, la phase de lecture du profil de fluorescence post-cisaillement ne donne pas exactement un profil de la forme de l'équation II.2.6. Si l'on note α_a l'angle qui caractérise ce défaut d'alignement, le profil de fluorescence devient :

$$I_{\text{flu}} = I_{\text{flu}}(x, t = t_c) = \frac{1}{e} \int_0^e I_{\text{flu}}(x - v(z)t_c, 0) \exp \left(\tan(\alpha_a) \frac{(x - x_0)^2}{2\sigma_0^2} \right) dz \quad (\text{II.2.7})$$

L'aire totale du trou de fluorescence est alors fonction de l'angle α_a :

$$\int (I_{\text{flu}} - I_0) dx = \frac{A\sigma_0}{(1 + \tan(\alpha_a)^2)^{1/2}} \quad (\text{II.2.8})$$

Grâce à cette dernière expression, nous pouvons estimer qu'une diminution d'au plus de 10% de l'aire du trou de fluorescence correspond à $\alpha_a \leq 13^\circ$.

Nous avons développé notre propre programme d'analyse grâce à l'élaboration d'une interface utilisateur graphique (GUI) sur MatLab. Ce programme permet d'ajuster les données et de mesurer le déplacement ainsi que la vitesse de la lame supérieure. Sur la figure II.2.4, on peut observer un exemple de profil de fluorescence expérimental avant et après cisaillement ainsi que les ajustements correspondants aux équations II.2.4 et II.2.6. On remarque que l'hypothèse d'un profil initial gaussien est en bon accord avec les résultats de l'ajustement. Ce bon accord se retrouve également sur les résultats de l'ajustement post-cisaillement qui permet de déterminer la vitesse de glissement à la paroi avec une précision d'autant plus faible que la V_g est importante. Dans les gammes de vitesses mesurées lors de cette étude, la vitesse de glissement à la paroi est mesurée avec une précision d'au moins $\pm 10 \mu\text{m/s}$.

II.2.6 Limites de la méthode photolyse en volume

Cette technique de mesure permet d'avoir accès simultanément aux vitesses de glissement à la paroi et au taux de cisaillement. Il peut arriver qu'une bande de cisaillement (*shear banding*) naisse au sein de l'échantillon. Ce phénomène a une signature caractéristique qui correspond à un

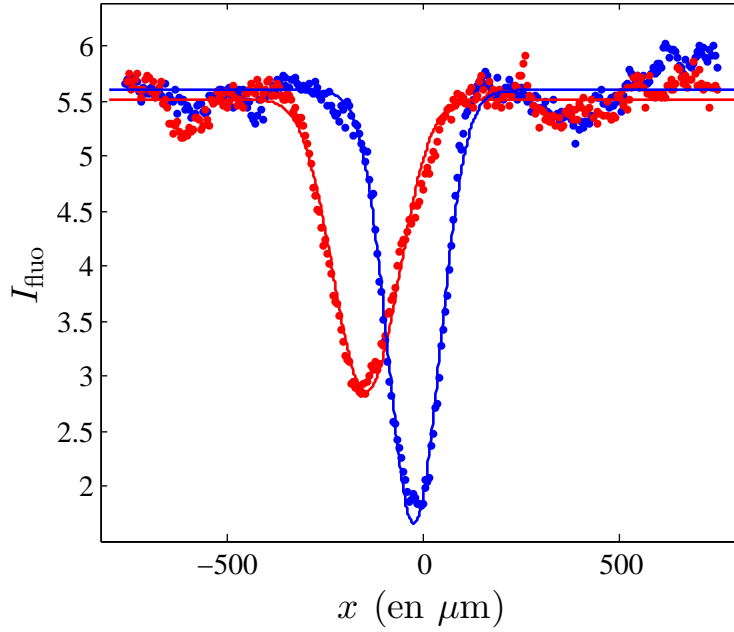


FIGURE II.2.4 – Exemple de signal de fluorescence avant cisaillement (•) et après cisaillement (•). Les lignes continues correspondent aux ajustements respectifs des données expérimentales par les équations II.2.6 et II.2.4

épaulement, voire même un dédoublement du pic de photolyse initial après cisaillement. On peut observer sur la figure II.2.5 un tel épaulement après cisaillement. De telles bandes de cisaillement ont tendance à se former lorsque l'échantillon initial n'était pas totalement équilibré et gardait trace de contraintes locales introduites lors de la mise en place de la cellule échantillon. Ce critère d'épaulement permet donc de pouvoir sélectionner les réalisations expérimentales pour lesquelles il n'y a pas de shear banding afin de s'assurer que le taux de cisaillement appliqué est homogène dans toute la veine de fluide. Une autre limitation de cette méthode de mesure est imposée par la diffusion des marqueurs fluorescents qui tend à homogénéiser leur concentration et à effacer le trou de concentration en sondes fluorescentes initialement imprimé dans l'échantillon. L'ordre de grandeur du temps de recouvrement de fluorescence du motif initialement imprimé τ_{diff} est donné par :

$$\tau_{\text{diff}} = d_{\text{laser}}^2 / D_{\text{self}} \quad (\text{II.2.9})$$

où D_{self} est le coefficient d'auto diffusion des marqueurs et d_{laser} est le diamètre du trou de fluorescence initialement imprimé. Il est donc nécessaire que le temps t_c soit très inférieur à cette limite afin de pouvoir négliger la diffusion lors du déroulement de l'expérience. Afin de s'assurer d'être dans ce régime, nous avons mesuré D_{self} dans les solutions que nous avons utilisées.

II.2.7 Solution de PDMS fonctionnalisés par une sonde fluorescente

Les solutions de PDMS utilisées lors de cette étude sont composées d'un mélange de chaînes de PDMS marquées et non marquées de même masse molaire M_P qui sont dissoutes dans une huile silicone de viscosité 20 cSt (47V20, Gelest) composée de chaînes courtes de PDMS de masse molaire moyenne 3000 g/mol (environ 40 monomères). L'huile 47V20 est un solvant très peu volatil et permet donc d'avoir une fraction volumique constante durant les expériences de vélocimétrie.

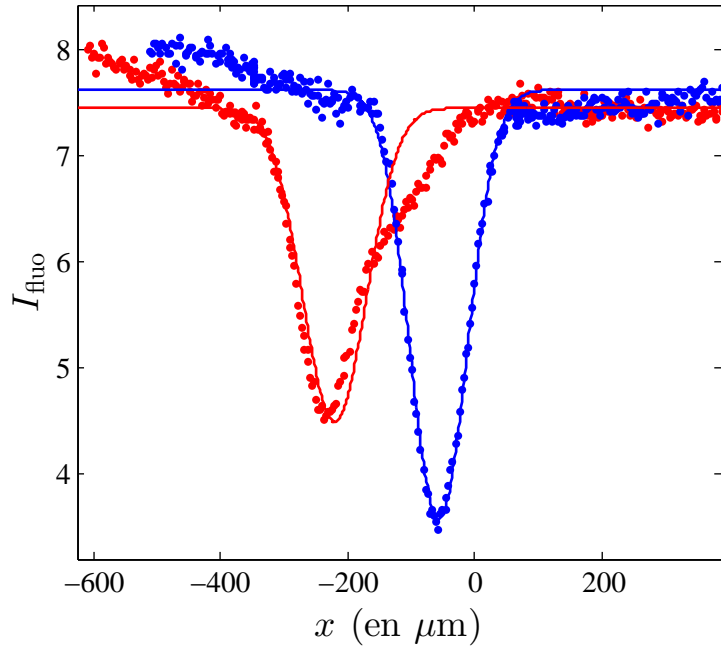


FIGURE II.2.5 – Exemple de signal de fluorescence avant cisaillement (●) et après cisaillement (●). Les lignes continues correspondent aux ajustements respectifs des données expérimentales par les équations II.2.6 et II.2.4. L'épaule du profil après cisaillement témoigne de la présence d'une bande de cisaillement.

De plus, sa viscosité est 20 fois plus grande que celle des solvants classiques du PDMS (toluène, THF) ce qui permet de ralentir de manière significative la diffusion des chaînes. Afin de mesurer le coefficient de diffusion d'une chaîne unique, la fraction volumique en chaînes marquées doit être inférieure à sa fraction volumique de recouvrement ϕ^* . L'obtention de solutions ayant une fraction volumique globale supérieure à ϕ^* se fait en élaborant une solution de PDMS marquées à une fraction volumique inférieure à ϕ^* et de PDMS non marqués de même masse molaire dans la V20.

Les PDMS non marqués de hauts poids moléculaires possédant un faible indice de polymolécularité n'étant pas disponibles dans le commerce, l'obtention des chaînes non marquées se fait par fractionnement de PDMS commercial possédant un fort indice de polymolécularité [102]. Nous présenterons tout d'abord le protocole de fractionnement du PDMS. Par la suite, nous avons mesuré le coefficient d'auto diffusion de ces solutions de PDMS grâce à une technique fondée sur recouvrement de fluorescence après photolyse. Le principe de fonctionnement du dispositif expérimental et les résultats expérimentaux obtenus seront présentés dans un deuxième temps. Ces mesures nous renseigneront sur le seuil de concentration pour lequel la dynamique des chaînes en solutions est régie par la reptation et permettra de dégager les fenêtres expérimentales permettant la bonne réalisation des expériences de vélocimétrie.

II.2.7.1 Le Fractionnement

Le fractionnement consiste à réduire la dispersion en masse molaire des chaînes de polymère d'un échantillon donné. Il repose sur le fait que la solubilité des chaînes dépend de leur indice de polymérisation et de la température. Le principe est le suivant : on utilise un mélange bon solvant - mauvais solvant dont on fait évoluer progressivement les proportions afin de séparer les chaînes en fonction de leur masse par fractions successives ayant un faible IP (typiquement inférieur à 1.1). Le protocole permettant une telle séparation se déroule en 4 étapes :

- Étape 1 : Le polymère de fort indice de polymolécularité est dilué dans une quantité fixée de

| Fractions | Quantité de méthanol (en mL) | M_n (en kg/mol) | IP |
|-----------|------------------------------|-------------------|------|
| 1 | 370 | non caractérisée | |
| 2 | 330 | 49 | 1.08 |
| 3 | 310 | 57 | 1.1 |
| 4 | 290 | 65 | 1.1 |
| 5 | 275 | 77 | 1.07 |
| 6 | 265 | 102 | 1.11 |

TABLE II.2.1 – Fractionnement de 40 g de PDMS M100 000 Carl Roth dans 700mL de toluène.

bon solvant (toluène pour le PDMS) dans une ampoule à décanter. Ensuite, une quantité de mauvais solvant est ajoutée au mélange (méthanol pour le PDMS) et l'on mélange le tout vigoureusement.

- Étape 2 : Le mélange est alors porté au-dessus de sa température Θ ($T > 40^\circ\text{C}$ pour le PDMS) par immersion dans un bain thermostaté. Le mélange de solvant peut alors solubiliser les chaînes de polymère quelle que soit leur masse. Le mélange est ensuite refroidi à température ambiante très lentement³. Ceci permet d'atteindre l'équilibre thermodynamique en douceur et d'éviter de tremper le système dans un état métastable. En repassant en dessous de la température Θ , le mélange se décompose en deux phases. Une fraction de chaînes de faibles masses et de faible polymolécularité sont diluée dans le mélange de solvant, le reste du polymère quant lui précipite.
- Étape 3 : La phase contenant la fraction est récupérée puis précipitée par ajout de méthanol. Après décantation, le précipité est récupéré puis séché à l'étuve sous vide.
- Étape 4 : La phase non récupérée contenue dans l'ampoule de décantation initiale est de nouveau dissoute dans la même quantité de bon solvant qu'à l'étape 1. Une quantité de mauvais solvant ajoutée est ici plus faible pour isoler la fraction de chaînes de masses molaires juste supérieure à celle de la fraction précédente. On répète ainsi ces 4 étapes jusqu'à épuisement du polymère.

Les différentes fractions sont ensuite caractérisées par GPC. Le tableau II.2.1 présente les différentes proportions de solvant utilisées pour chaque fraction ainsi que leur caractérisation par GPC.

II.2.7.2 Mesure du coefficient de diffusion de chaînes marquées en solution

Comme nous l'avons indiqué, il était nécessaire de mesurer le coefficient de diffusion des chaînes de PDMS dans la solutions de PDMS 47V20 pour s'assurer des temps ouverts à l'expérience de vélocimétrie et d'être certains de travailler en régime semi-dilué.

Montage expérimental

La mesure du coefficient de diffusion de solutions de PDMS marqués consiste à imprimer un profil de fluorescence périodique par photolyse et à mesurer le temps nécessaire à l'homogénéisation de la concentration en sondes fluorescentes [103]. Le montage expérimental représenté figure II.2.6 permet d'imprimer un tel profil de fluorescence grâce à la formation de franges d'interférences au sein de l'échantillon. Ce montage est décrit en détail dans [103] et nous en résumons ici rapidement le principe. Un faisceau laser de longueurs d'onde 458 nm passant à travers un atténuateur (A)

3. Typiquement, la régulation de température du bain thermostaté est éteinte. Pour un grand volume d'eau (60 L), le refroidissement du bain sera assez lent (18h).

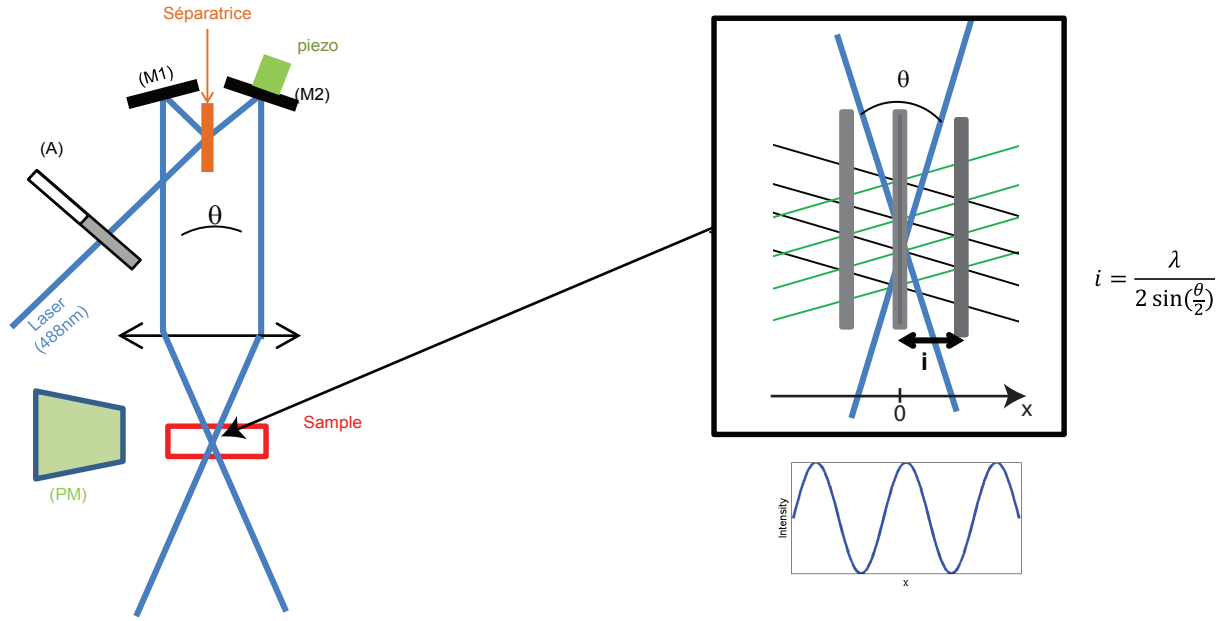


FIGURE II.2.6 – (gauche) schéma du montage de mesure de coefficient de diffusion par FRAP. (droite) Zoom sur l'intersection des deux faisceaux. Les lignes noires et vertes correspondent aux plans d'onde interférant. La figure d'interférence est schématiquement représentée en dessous.

est séparé en deux par une séparatrice (50/50). Le faisceau réfléchi se reflète ensuite sur un miroir (M1) et le faisceau transmis sur le miroir (M2) qui est monté sur une cellule piézo électrique. En sortie du montage, les deux faisceaux sont parallèles et distants d'une longueur d . Ils sont ensuite focalisés à l'aide d'une lentille de distance focale f sur une cuve en silice de 3mm d'épaisseur contenant la solution de PDMS (mélange marqués/non marqués) à une fraction volumique ϕ donnée. L'intensité de fluorescence est mesurée par un photomultiplicateur possédant un filtre à 513 nm afin de recueillir la lumière de fluorescence et d'éliminer les radiations laser incidentes éventuellement diffusées par les différentes interfaces et par la solution. Au point focal de la lentille, les deux faisceaux interfèrent en formant un réseau sinusoïdal d'intensité lumineuse comme représenté sur la figure II.2.6. On note x la distance dans la direction normale à la bissectrice des deux faisceaux et θ l'angle entre les deux faisceaux. En chaque point x deux plans d'ondes interfèrent avec une différence de chemin optique $\delta l = 2 \sin(\theta/2)x$. Les interférences étant constructives pour $\delta l = n\lambda$ où n est un entier relatif, la figure d'interférence générée par ce montage correspond à des franges de direction parallèle à la bissectrice des faisceaux et de période spatiale (interfrange) :

$$i = \frac{\lambda}{2 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (\text{II.2.10})$$

L'angle entre les deux faisceaux θ dépend de la distance focale de la lentille utilisée et de la distance initiale entre les deux faisceaux lorsqu'ils tombent sur cette lentille, c'est-à-dire de la distance entre les deux miroirs de l'interféromètre, M1 et M2 : $\tan(\theta/2) = d/2f$. L'interfrange est ajustée dans une gamme de 1 à 50 μm . Il est cependant nécessaire qu'il y ait suffisamment de franges (typiquement 10) dans la zone de recouvrement des deux faisceaux laser, afin que la cinétique de recouvrement de fluorescence soit dominée par la diffusion des chaînes sur un interfrange. Nous avons fabriqué des interfranges i allant de 3 à 17 μm . Après alignement de tous les composants optiques et de l'échantillon, l'atténuateur est écarté du faisceau rapidement pendant 500ms de la même manière que pour les expériences de vélocimétrie. Cette étape permet de photolyser les chaînes marquées localisées dans les parties lumineuses de la figure d'interférence

au sein de l'échantillon. La concentration en chaînes marquées n'est donc plus homogène, elle prend la périodicité de la figure d'interférence juste après le photoblanchiment et va retrouver une valeur constante au sein de l'échantillon par diffusion sur une taille caractéristique i avec un temps τ relié au coefficient de diffusion D_{self} de la solution :

$$\tau = \frac{i^2}{4\pi^2 D_{\text{self}}} \quad (\text{II.2.11})$$

Afin de conserver un profil de concentration en sondes fluorescentes sinusoïdal, on ne peut augmenter trop l'intensité de photolyse (qui est de toute façon limitée par la puissance du laser et le temps de diffusion sur l'interfrange). L'amplitude totale de la diminution de fluorescence associée à la photolyse est alors relativement faible, et il est nécessaire de mettre en oeuvre des méthodes plus sophistiquées pour extraire le signal du bruit. Pour cela, le miroir (M2) est mis en oscillation à une pulsation $\omega \sim 10^3$ Hz et à une amplitude permettant d'ajouter ou de retrancher une différence de marche d'une demi-longueur d'onde entre le faisceau passant par M2 et celui passant par M1. Dans ces conditions, en observant une projection des franges sur un écran, on constate leur brouillage. La figure d'interférence oscille ainsi à une pulsation ω de part et d'autre du profil de concentration en sondes fluorescentes qui a été imprimé dans l'échantillon lors de la photolyse (pendant laquelle, bien entendu, le miroir M2 n'est pas mis en vibration). Lorsque les franges de lecture sont alignées avec le profil de fluorescence, l'intensité de fluorescence est minimale, ce qui arrive deux fois par oscillation de la figure d'interférence. Au contraire, lorsque les franges de lecture sont décalées d'une demi-interfrange par rapport au profil de concentration en sondes fluorescentes, l'intensité de fluorescence est maximale. L'intensité de fluorescence oscille donc à la fréquence double de la fréquence d'oscillation du miroir M2. Le signal récupéré par le photomultiplicateur est alors filtré par un passe-bande puis par une détection synchrone pour n'obtenir que la composante du signal de pulsation double 2ω . L'amplitude de cette composante à 2ω est directement proportionnelle à l'amplitude de la modulation de concentration en sondes photolysées, et relaxe donc vers zéro avec une cinétique pilotée par la diffusion des chaînes marquées sur l'interfrange. Un exemple de signal U à la pulsation 2ω en fonction du temps est représenté figure II.2.7. On observe que U relaxe exponentiellement avec le temps. L'ajustement du recouvrement de fluorescence par une fonction exponentielle permet de déterminer le temps de relaxation du système τ . Afin d'obtenir une meilleure précision sur la détermination du coefficient de diffusion D_{self} , cette expérience est réalisée pour plusieurs interfranges i . Sur la figure II.2.7 sont tracés les inverses des temps de relaxation mesurés en fonction de i pour une solution de polymère donnée. L'ajustement de ces données expérimentales par l'équation II.2.11 donne alors accès au coefficient de diffusion de la solution.

Dépendance en concentration

Le coefficient de diffusion de chaînes de PDMS en solution dans de la V20 a été mesuré en fonction de la concentration pour des chaînes de PDMS de masse molaire $M_P = 96$ kg/mol (figure II.2.8). Ces données montrent le même comportement que pour les résultats de Hubert Hervet *et al.* [23]. À très faible concentration, le coefficient de diffusion des chaînes est indépendant de la concentration. Au fur et à mesure que la concentration augmente, on observe une diminution du coefficient de diffusion. C'est à partir d'une concentration $c = 0.11$ g/g que le coefficient de diffusion de la solution suit les prédictions du modèle de reptation pour les solutions enchevêtrées, c'est à dire $D_{\text{self}} \propto c^{-7/4}$. On observe ici que la transition entre les deux régimes se fait de façon progressive, ce qui est normal et montre bien que les approches en lois d'échelle ne donnent que les comportements asymptotiques des régimes dilués ou semi-dilués, sans prévoir de façon précise le cross-over. On estime dans ce cas la concentration de recouvrement par intersection de la limite supérieure du

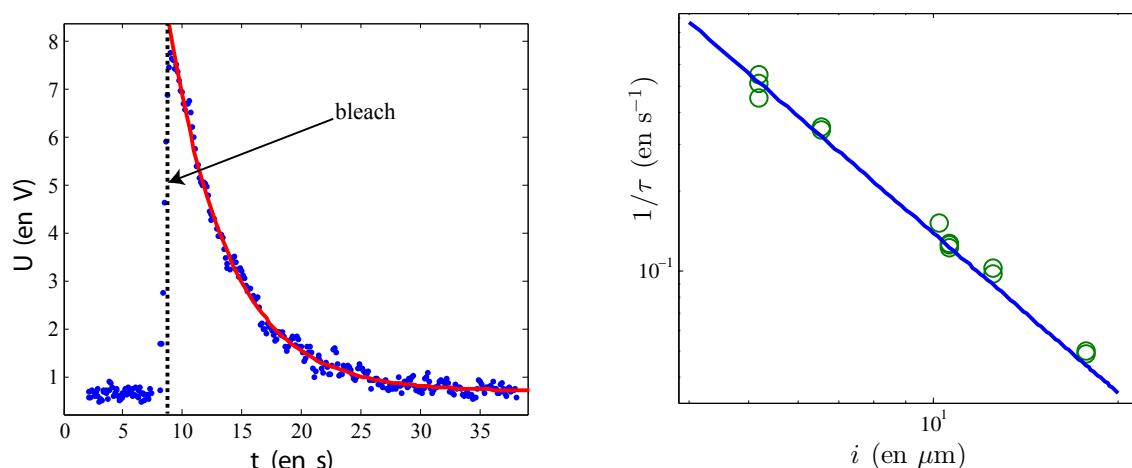


FIGURE II.2.7 – (Gauche) : Évolution du signal de fluorescence de fréquence double issu de la détection synchrone en Volts en fonction du temps t pour une solution de PDMS de masse molaire 96 kg/mol dans de l’huile 47V20 de concentration massique de $c=7.01\%$. La ligne en pointillé représente le moment où le photoblanchiment a eu lieu et la courbe rouge correspond à l’ajustement par une fonction exponentielle. Ici $\tau = 5.0\text{s}$. (Droite) : Évolution de l’inverse du temps de relaxation $1/\tau$ en fonction de l’interfrange i pour la même solution. La courbe bleue correspond à l’ajustement des données par l’équation II.2.11 et donne $D_{\text{self}} = 3.5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

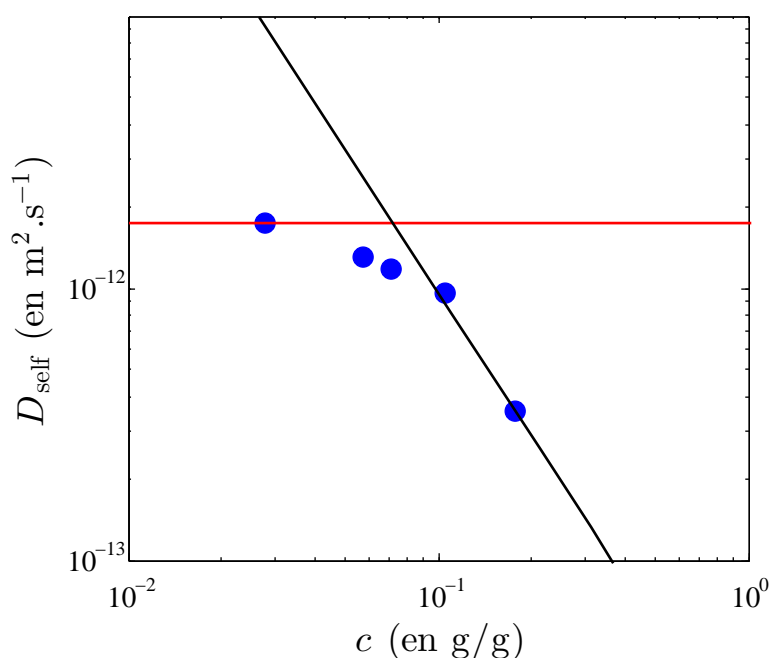


FIGURE II.2.8 – Évolution du coefficient de diffusion D_{self} d’une solution de PDMS de masse molaire 96 kg/mol dans de la V20 en fonction de la concentration massique en chaîne c . La ligne ,noir correspond à une pente de $-7/4$ caractéristique du régime de solutions enchevêtrées.

coefficient de diffusion et l'extrapolation de la loi d'échelle à forte concentration. Nous ne possédons pas assez de points expérimentaux pour déterminer la concentration de recouvrement c^* avec précision, mais nous pouvons donner une estimation haute. Ici, la concentration de recouvrement pour une masse de chaînes de 96 kg/mol notée $c^*(96k)$ est d'au plus 7%. En conclusion, nous pouvons dire grâce à ces mesures que la solution se comporte comme une solution enchevêtrée pour une concentration c supérieure à environ 11%. Dans la suite nous nous placerons toujours au-dessus de cette limite, les coefficients d'auto diffusion de la solution sera donc d'au plus $9.62 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Par conséquent, le temps de recouvrement d'un trou de fluorescence de diamètre $d_{\text{laser}} = 200 \mu\text{m}$ est d'au moins $\tau_{\text{diff}} > 4 \times 10^4 \text{ s}$. Ce temps caractéristique de diffusion est au moins 100 fois plus long que le temps nécessaire pour faire une mesure de vitesse de glissement. Par conséquent, nous pourrions négliger la diffusion des chaînes lors de l'analyse des mesures de vitesses de glissement mesurées grâce à la vélocimétrie par photolyse en volume.

Chapitre II.3

Premiers Résultats expérimentaux

Ce chapitre regroupe les premières mesures de vitesses de glissement à la paroi de solutions de PDMS sur une surface greffée monomodale ou bimodale que j'ai réussi à obtenir sur le temps de ma thèse. Il ne sera pas possible de rentrer dans une discussion poussée de ces résultats, mais ils montrent certaines tendances et les limitations du dispositif expérimental, ce qui est une étape fondamentale pour obtenir une vision claire du glissement de solutions de polymères. Nous présenterons tout d'abord le glissement d'une solution polymère sur une brosse dense de chaînes courtes ($N < N_e$ et $\Sigma = \Sigma_{\max}$). Ensuite, nous discuterons des derniers résultats pour une brosse bimodale composée de chaînes longues et de chaînes courtes.

II.3.1 Glissement sur une brosse dense de chaînes courtes

La figure II.3.1 représente les mesures de vitesses de glissement en fonction de la vitesse de translation de la lame supérieure pour deux solutions de PDMS enchevêtrées sur une brosse dense ($\Sigma = \Sigma_{\max}$) dont l'indice de polymérisation des chaînes greffées est inférieure à N_e . On observe sur cette figure que la vitesse de glissement à la paroi est une fonction croissante de la vitesse de translation. En outre, V_g est d'autant plus grande que la concentration de la solution est importante. Si l'on suppose que la longueur de glissement à la paroi b ne dépend pas du taux de cisaillement appliqué alors V_g et V_t sont reliés par une relation de proportionnalité :

$$V_g = \frac{V_t}{\frac{h}{b} + 1} \quad (\text{II.3.1})$$

Il est donc possible de déterminer la longueur de glissement de deux façons. La première consiste à ajuster les données expérimentales par l'équation II.3.1. On remarque sur la figure II.3.1 qu'un tel ajustement est en bon accord avec les données expérimentales, ce qui permet de confirmer que nous n'observons pas de transition de glissement dans la gamme de vitesse V_t utilisée. Les longueurs de glissement correspondantes reportées dans le tableau II.3.1 montrent que l'augmentation de b est extrêmement sensible à la variation de concentration de la solution. Pour concentration de 38.7% b est environ 100 fois plus grande que l'épaisseur de l'entrefer, ce qui rend la détermination de b peu précise. On peut s'en convaincre en utilisant une deuxième manière de déterminer b qui consiste à calculer b à partir de l'équation II.3.1 en fonction de V_t . Cette représentation, figure II.3.2, montre une variation dans les mesures d'autant plus grande que la longueur de glissement est élevée. En effet, le dispositif expérimental est sensible à la vitesse de glissement à la paroi. Par différentiation de l'équation II.3.1 on peut montrer que l'erreur relative sur la longueur de glissement est donnée par :

$$\frac{db}{b} = \frac{dV_g}{V_g} \frac{V_t}{V_t - V_g} \quad (\text{II.3.2})$$

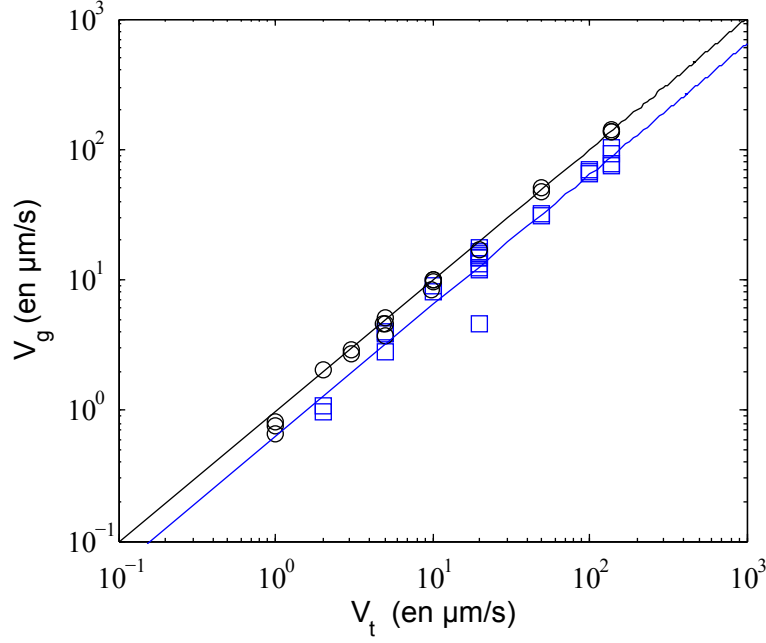


FIGURE II.3.1 – Vitesses de glissement à la paroi V_g d’une solution de PDMS de masse $M_P = 96$ kg/mol à une concentration massique sur une brosse dense de masse $M_N = 5$ kg/mol en fonction de la vitesse de translation de la plaque mobile V_t . (\square) : $c = 17.8\%$, (\circ) : $c = 38.7\%$. Les lignes continues correspondent à l’ajustement des données par : $V_g = \alpha V_t$. L’épaisseur de l’entrefer est $h = 10$ μm .

Par conséquent, la précision relative est d’autant plus faible que le glissement est fort, c’est à dire, pour de petits $V_t - V_g$. Afin de réduire cette imprécision, on peut utiliser un entrefer plus épais afin d’augmenter la différence de vitesses $V_t - V_g$.

| c (en %) | b (en μm) |
|------------|-------------------------|
| 38.7 | 9.2×10^2 |
| 17.8 | 22 |

Malgré ce manque de précision expérimentale, ces premiers résultats montrent que concentrer la solution de polymère augmente le glissement à paroi. Théoriquement, il n’y a pas d’interdigitation entre la solution et une brosse dense de chaînes courtes, quelle que soit la fraction volumique (même pour $\phi = 1$). Dans un tel cas de figure, nous avons vu précédemment que ce type de brosse peut être assimilé à une surface idéale. Sur une telle surface, l’écoulement ne subit pas de transition de glissement, ce qui semble être en bon accord avec les résultats expérimentaux présentés sur une gamme de vitesses de translation couvrant deux décades. L’extrapolation du modèle de Pierre Gilles de Gennes fait ressortir une forte dépendance de la longueur de glissement par rapport à la fraction volumique de la solution ($b \propto \phi^{15/4}$). Ces premières données ne sont pas assez nombreuses et pas encore assez précises pour tenter de comparer cette dépendance théorique avec les données expérimentales de manière solide, mais la tendance globale semble en accord avec nos calculs.

II.3.2 Glissement sur une brosse bimodale

Intéressons-nous désormais au cas où la brosse dense de chaînes courtes est remplacée par une brosse bimodale composée de chaînes courtes ($M_1 = 5$ kg/mol) et de chaînes longues ($M_2 =$

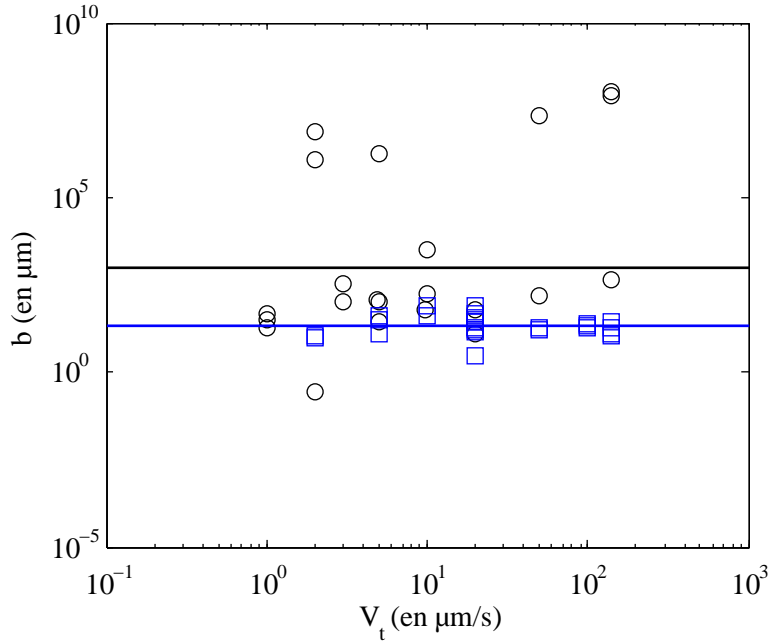


FIGURE II.3.2 – Longueur de glissement à la paroi b d’une solution de PDMS de masse $M_P = 96$ kg/mol à une concentration massique sur une brosse dense de masse $M_N = 5$ kg/mol en fonction de la vitesse de translation de la plaque mobile V_t . (□) : $c = 17.8\%$, (○) : $c = 38.7\%$.

110 kg/mol). Ce type de brosse permet de combler les sites de greffage non occupés par des chaînes longues afin d’inhiber l’adsorption des chaînes libres de la solution. La figure II.3.3 représente l’évolution de la vitesse de glissement d’une solution de polymère ($c = 17.8\%$) sur une brosse dense de chaînes courtes et sur une brosse bimodale. On remarque que la présence de chaînes greffées longues augmente la vitesse de glissement à la paroi. Les longueurs de glissement associées sont par conséquent plus importantes pour la brosse bimodale que pour la brosse dense de chaînes courtes. Avec une solution à 17.8% , on observe sur la figure II.3.3 que la présence de longues chaînes greffées augmente la longueur de glissement à la paroi de $25 \mu\text{m}$ à $200 \mu\text{m}$.

Cette expérience a été également réalisée en augmentant la concentration de la solution à 38.7% . Les résultats expérimentaux pour une telle concentration représentés sur figure II.3.4 montrent une diminution de la vitesse de glissement qui devient alors systématiquement inférieure à ce qui avait été mesuré sur des brosses denses de chaînes courtes. On peut également noter que ces dernières expériences ont été réalisées pour une épaisseur d’entrefer de $h = 20 \mu\text{m}$ ce qui permet de réduire l’incertitude sur la détermination de la longueur de glissement. Avec une solution à 38.7% , on observe sur la figure II.3.4 que la présence des chaînes longues greffées ($N > N_e$) réduit d’environ d’un ordre de grandeur la longueur de glissement à la paroi : elle passe de $45 \mu\text{m}$ à $5 \mu\text{m}$. Enfin, aucune transition de glissement n’est observable dans la gamme de vitesse de translation utilisée.

II.3.2.1 Discussion

Pour résumer, ces résultats expérimentaux montrent que la longueur de glissement croît sensiblement avec l’augmentation de la concentration lorsque la brosse est composée d’un tapis dense de chaînes courtes. À l’inverse une augmentation de la concentration semble conduire à une réduction de la longueur de glissement à la paroi lorsque que la brosse bimodale comporte quelques chaînes longues. D’après l’extrapolation du modèle de Françoise Brochard présentée dans le chapitre précédent, ce scénario est envisageable si l’augmentation de la concentration correspond à un passage du régime de

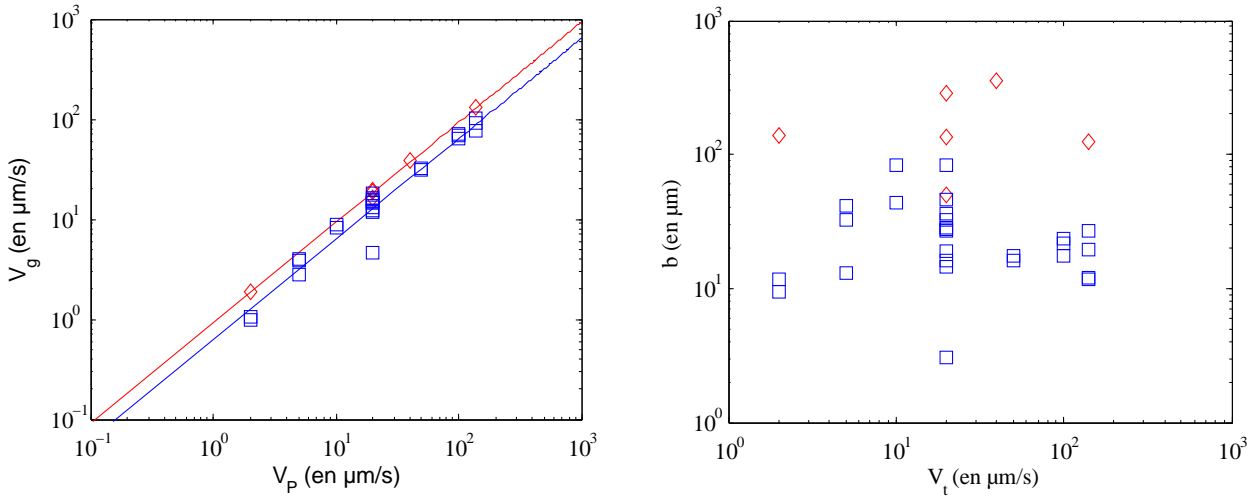


FIGURE II.3.3 – (Gauche) : Vitesses de glissement à la paroi V_g d'une solution de PDMS ($c = 17.8\%$) de masse $M_P = 96$ kg/mol sur une brosse dense de masse $M_N = 5$ kg/mol (\square) et sur une brosse bimodale de masse $M_N = 5$ et 110 kg/mol et de densité de greffage $\Sigma = 0.004$ (\diamond). Les lignes continues correspondent à l'ajustement des données par : $V_g = \alpha V_t$. L'épaisseur de l'entrefer est $h = 10$ μm .

(Droite) : Longueur de glissement b en fonction de V_t pour les mêmes échantillons.

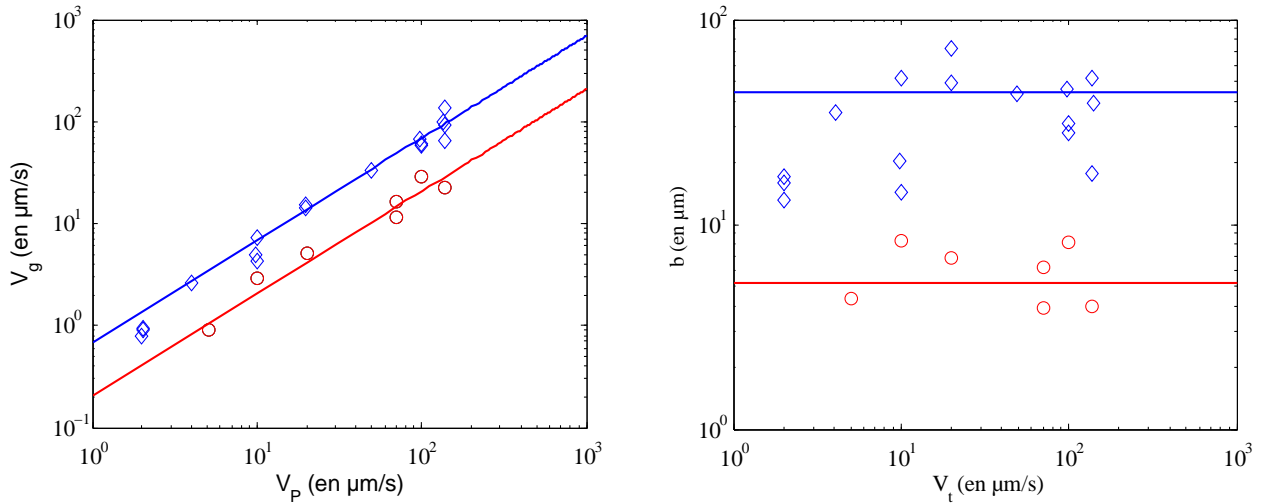


FIGURE II.3.4 – (Gauche) : Vitesses de glissement à la paroi V_g d'une solution de PDMS ($c = 38.7\%$) de masse $M_P = 96$ kg/mol sur une brosse dense de masse $M_N = 5$ kg/mol (\diamond) et sur une brosse bimodale de masse $M_N = 5$ et 110 kg/mol et de densité de greffage $\Sigma = 0.004$ (\circ). Les lignes continues correspondent à l'ajustement des données par : $V_g = \alpha V_t$. L'épaisseur de l'entrefer est $h = 20$ μm .

(Droite) : Longeurs de glissement b en fonction de la vitesse d'entrainement V_t pour les mêmes échantillons.

chaînes greffées dominantes au régime de chaînes libres dominantes. D'après le diagramme élaboré par Pierre Gilles de Gennes, cette transition apparaît pour $\phi = N^{4/7}\Sigma^{8/7} \approx 0.12$. Nos données expérimentales montrent une diminution de la longueur de glissement pour une fraction volumique comprise entre $0.178 < \phi < 0.387$ ce qui semble en bon accord les prédictions du modèle en loi d'échelle. Dans le régime de chaînes libres dominantes ($\phi = 0.387$) nous n'avons pas observé de transition de glissement en fonction de la vitesse de translation de la lame supérieure comme prédit dans le chapitre précédent. En supposant que cette transition existe, le faible glissement à la paroi observé dans ces conditions semble indiquer qu'elle se produit pour des vitesses d'entraînement plus importantes qui ne sont actuellement pas accessibles par le dispositif expérimental. Mettre en évidence cette transition pourrait être possible avec notre dispositif expérimental en augmentant la longueur des chaînes libres. Nous n'avons pas eu le temps de réaliser ces expériences dans le temps imparti par la thèse. Finalement, un résultat surprenant est que les premiers résultats expérimentaux ont mis en évidence un glissement parfois plus fort pour des brosses bimodales. L'ensemble de ces premiers résultats appelle, sans aucun doute, de nouvelles expériences.

Conclusion sur le glissement de solutions de polymère

Lors de cette étude du glissement de solutions de polymère sur une surface greffée, nous avons adopté une approche théorique et expérimentale afin de comprendre l'influence de la concentration en chaînes libres sur le glissement à la paroi. En adaptant les arguments physiques développés par Pierre Gilles de Gennes et Françoise Brochard qui permettent de décrire le glissement de fondu de polymère sur une surface idéale ou sur une brosse, nous avons montré que l'on s'attend à deux régimes de glissement suivant la fraction volumique de la solution. Dans le régime des chaînes greffées dominantes, la fraction volumique en chaînes libres n'est pas suffisante pour permettre à ces dernières de pénétrer la brosse. La surface greffée peut être vue dans ces conditions comme une surface idéale sur laquelle le glissement est indépendant du taux de cisaillement appliqué et est d'autant plus importante que la concentration est élevée. Lorsque la fraction volumique de la solution est suffisamment importante pour autoriser l'interdigitation, les enchevêtrements entre chaînes greffées et chaînes libres en solution devraient réduire le glissement à la paroi. Dans ce régime, l'adaptation du modèle de Françoise Brochard laisse apparaître que la longueur de glissement dépend du taux de cisaillement appliqué de la même manière que pour les fondus. Nos calculs montrent que les seuils délimitant le régime marginal correspondant à l'étirement graduel des chaînes greffées dépendent fortement de la fraction volumique. Nous avons entrepris de mesurer expérimentalement le glissement de solution de PDMS marqués dans de l'huile 47V20 sur une brosse de PDMS grâce à la vélocimétrie laser par photolyse en volume. Les mesures du coefficient d'auto diffusion de ces solutions par recouvrement de fluorescence nous ont confortés dans le choix du solvant utilisé, car celui-ci permet de ralentir suffisamment la diffusion des chaînes libres. Les premières mesures de glissement à la paroi effectuées sur une brosse dense de chaînes courtes montrent que la longueur de glissement est une fonction croissante de la concentration. Cette observation est en accord qualitatif avec les prédictions du modèle théorique proposé et de nouvelles expériences sont nécessaires afin d'obtenir une dépendance plus fine pour la comparer avec le modèle proposé. Le résultat expérimental principal de cette étude réside dans l'observation d'une forte diminution du glissement sur une brosse bimodale lorsque l'on augmente la concentration massique de 17.8 à 38.7%. Nous interprétons cette observation comme résultant d'une augmentation de l'interdigitation entre la solution et la brosse. Cependant, nous n'avons pas observé de transition de glissement sur la plage de taux de cisaillement utilisée. Ces premiers résultats expérimentaux ouvrent donc la perspective de sonder plus en détail l'influence de la concentration et des différents paramètres expérimentaux sur les propriétés de glissement des solutions de polymères. La réalisation d'un grand nombre d'expériences permettrait de corroborer (ou non) le modèle théorique développé dans cette partie et d'étudier finement le glissement de solutions de polymère sur un système où la chimie de surface est bien contrôlée.

Conclusion Générale

Le travail que nous avons présenté dans ce mémoire concernait les comportements statiques et dynamiques de brosses de polymère soumises à différentes sollicitations. Les protocoles de fabrications utilisés ont permis d'obtenir des couches greffées à physico-chimie contrôlée afin d'étudier le rôle des différents paramètres moléculaires (densité de greffage, longueur de chaînes, *etc*) lors des expériences réalisées. La plus grande partie de ce travail de thèse a concerné l'étude de du profil d'interdigitation entre des brosses de polystyrène hydrogéné immergées dans un fondu de polystyrène deutéré par réflectivité de neutrons, lorsque ces brosses partent d'une situation non équilibrée ou lorsqu'elles sont volontairement écartées de leur état d'équilibre. L'élaboration de programmes d'inversion de spectres de réflectivité neutrons a permis de sonder à l'échelle moléculaire la répartition des monomères appartenant aux chaînes greffées en fonction de la distance à la paroi solide. C'est ce que nous avons appelé tout au long de ce travail la détermination des profils de densité. Nous avons suivi la relaxation de ces profils de densité de chaînes greffées initialement déstabilisées. Pour être plus précis, c'est grâce à l'introduction du degré d'interdigitation que nous avons pu quantifier différentes cinétiques et mesurer comment elles dépendent du type de déstabilisation. Les calculs des profils de densité de brosse par SCF ont montré que cette méthode théorique permettait de bien décrire la configuration à l'équilibre des chaînes greffées. Ceci nous a permis d'utiliser cette méthode de calcul en complément des données expérimentales afin d'étudier plus largement les propriétés à l'équilibre des brosses de polymère, et de faire ressortir les paramètres moléculaires contrôlant le degré d'interdigitation. Nous avons étudié en premier lieu la cinétique de cicatrisation d'une interface entre un fondu et des chaînes greffées initialement recroquevillées sur le substrat. La relaxation des profils de densité au fur et à mesure du temps de recuit au-dessus de T_g montre que la cicatrisation de l'interface correspond à un déploiement graduel des chaînes greffées vers le fondu, qui est accompagné d'une pénétration des chaînes libres au sein de la brosse. Ce processus de relaxation se déroule jusqu'à ce que le système atteigne son état d'équilibre. Pour des densités de greffages inférieures à la limite de *brosses sèches* ($\Sigma < \Sigma_{\max}$), l'extension du profil de densité expérimentale des chaînes greffées à l'équilibre est du même ordre que leur rayon de giration comme le prédisent les approches en loi d'échelle développées par de Gennes [5]. Dans cette configuration à l'équilibre, le degré d'interdigitation entre la brosse et le fondu dépend à la fois de la masse des chaînes greffées et de la densité de greffage. Un grand nombre de simulations de profil de densité par SCF a permis de montrer que le degré d'interdigitation à l'équilibre peut être décrit par le seul paramètre Σ/Σ_{\max} lorsque le paramètre d'interaction de Flory χ est nul et que la surface est idéale. Nous avons également montré que le temps caractéristique nécessaire à l'équilibration des chaînes greffées lors du processus d'interdigitation dépend fortement de l'indice de polymérisation des chaînes greffées. Cette forte dépendance est la première signature expérimentale du mécanisme de rétraction de bras régissant la dynamique de chaînes greffées. En s'inspirant du modèle de Milner et McLeish [35] décrivant la dynamique de chaînes de polymère en étoile, nous avons proposé un modèle en loi d'échelle permettant de rendre compte de l'influence des différents paramètres moléculaires du système qui sont la masse des chaînes greffées, la masse des chaînes du fondu et la densité de greffage.

Le deuxième volet expérimental mettant en jeu la réflectivité de neutrons a consisté à mesurer la configuration de chaînes greffées en contact avec un fondu lorsque ce dernier est cisailé. Pour se faire, nous avons développé un dispositif expérimental original permettant de cisailier le système brosse/fondu et de geler les chaînes greffées dans leur configuration cisailée par une trempe rapide. Les résultats expérimentaux de cette étude ont permis de montrer que le profil de densité des chaînes greffées est fortement influencé par un taux de cisaillement supérieur au taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}^*$ pour lequel le glissement à la paroi est grand. Plus précisément, le cisaillement a pour effet d'expulser les chaînes libres de la brosse, ce qui entraîne une diminution du degré d'interdigitation. Cette observation est la première preuve expérimentale du découplage entre les chaînes greffées et le fondu prédit par le modèle de Brochard *et al.* [49]. Par conséquent, les différents régimes de glissement observés expérimentalement dans la littérature peuvent bien s'interpréter en termes de changement de conformation des chaînes greffées. L'autre fait marquant de ces expériences est que la cinétique d'équilibration des chaînes greffées, ayant été cisillées au préalable, diffère largement de celle mesurée en interdigitation. Cette différence est sans doute due à l'étirement latéral des chaînes dans la direction de l'écoulement, mais des expériences complémentaires seraient nécessaires pour approfondir cette hypothèse. Dans le troisième volet clôturant cette étude par réflectivité de neutrons, nous nous sommes intéressés à la dynamique de chaînes greffées lorsque le système brosse/fondu est confiné dans une épaisseur comparable au rayon de giration des chaînes (libres ou greffées). Nous avons tiré avantage de la déstabilisation des chaînes greffées par le procédé de fabrication de ces systèmes afin d'étudier leur cinétique d'équilibration en fonction de l'épaisseur de confinement. Les résultats expérimentaux de cette étude montrent que la cinétique de relaxation des chaînes greffées est accélérée en dessous d'une certaine épaisseur de confinement. Ces résultats expérimentaux mettent en avant le fait que la dynamique de chaînes greffées immergées dans un fondu compatible dépend à la fois des paramètres moléculaires et de la manière dont elles sont déstabilisées. Ils soulèvent également plusieurs questions scientifiques. Nous en proposons trois ici :

- Comment le degré d'interdigitation et sa cinétique d'évolution influent sur les propriétés d'adhésion de brosses de polymère immergées dans un fondu ?
- Quelle est l'influence de l'amplitude du taux de cisaillement sur la cinétique d'équilibration de chaînes greffées cisillées ?
- Quelle corrélation y a-t-il entre une accélération de la dynamique de chaînes confinées et un déplacement éventuel de la température de transition vitreuse ?

Dans la deuxième partie de ce manuscrit, nous nous sommes intéressés au glissement de solutions de polymère sur une surface greffées, le but étant de comprendre si les mécanismes moléculaires régissant le glissement de fondu de polymère peuvent être extrapolés aux solutions et sous quelles hypothèses. En nous basant sur le diagramme de de Gennes décrivant l'extension et le degré d'interdigitation entre une brosse et une solution, nous avons écrit les prédictions pour le glissement de solutions de polymère en fonction des différents paramètres moléculaire par extrapolation des modèles existants pour les fondus. Principalement, cette extrapolation prédit qu'il existe deux comportements distincts suivant que la fraction volumique ou non la pénétration des chaînes libres au sein de la brosse. Pour de faibles fractions volumiques, il n'y a pas d'interdigitation et la brosse peut être assimilée à une surface idéale pour laquelle la longueur de glissement à la paroi est une fonction croissante de la concentration de la solution et ne dépend pas du taux de cisaillement. Lorsque la fraction volumique en chaînes libres est suffisamment importante pour qu'elles pénètrent dans la brosse, nous avons montré, en extrapolant le modèle de Françoise Brochard, que la longueur de glissement à la paroi n'est plus indépendante du taux de cisaillement. On retrouve dans ce cas de figure une transition entre faible glissement et fort glissement comme pour les fondus. Afin de vérifier si un tel mécanisme régit le glissement de solutions de polymère, nous

avons entrepris de mesurer expérimentalement la vitesse de glissement à la paroi de solutions de PDMS s'écoulant sur une brosse de PDMS grâce à la vélocimétrie laser par photolyse en volume. Les premières mesures effectuées montre que l'augmentation de la fraction volumique a pour effet d'augmenter la longueur de glissement à la paroi lorsque l'écoulement se fait sur une brosse dense de chaînes courte ne permettant à priori pas la pénétration des chaînes libres. À l'inverse, nous avons observé une diminution de la longueur lorsque quelques chaînes courtes de ce tapis dense sont remplacées par des chaînes longues ($N > N_e$). Ces observations sont en accord avec le modèle proposé. L'étude systématique de ces deux régimes est une perspective naturelle de mon travail de thèse.

Bibliographie

- [1] Herbert Morawetz. *Polymers : The Origins and Growth of a Science*. Courier Dover Publications, 2002.
- [2] de Gennes, P. G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, cornell university press edition, 1979.
- [3] J. P. Cotton, D. Decker, H. Benoit, B. Farnoux, J. Higgins, G. Jannink, R. Ober, C. Picot, and J. Des Cloizeaux. Conformation of polymer chain in the bulk. *Macromolecules*, 7(6) :863–872, 1974.
- [4] S. Alexander. Adsorption of chain molecules with a polar head a scaling description. *Journal de Physique*, 38(8) :983–987, 1977.
- [5] P. G. De Gennes. Conformations of polymers attached to an interface. *Macromolecules*, 13(5) :1069–1075, 1980.
- [6] M. Aubouy, GH Fredrickson, P. Pincus, and E. Raphael. End tethered chains in polymeric matrixes. *Macromolecules*, 28(8) :2979–2981, 1995.
- [7] R.A.L. Jones, L.J. Norton, K.R. Shull, E.J. Kramer, G.P. Felcher, A. Karim, and L.J. Fetters. Interfacial segment density profiles of end-anchored polymers in a melt. *Macromolecules*, 25(9) :2359–2368, 1992.
- [8] C. Marzolin, P. Auroy, M. Deruelle, J. P. Folkers, L. Léger, and A. Menelle. Neutron reflectometry study of the segment-density profiles in end-grafted and irreversibly adsorbed layers of polymer in good solvents. *Macromolecules*, 34(25) :8694–8700, December 2001.
- [9] S. F. Edwards. The statistical mechanics of polymers with excluded volume. *Proceedings of the Physical Society*, 85(4) :613, April 1965.
- [10] Eugene Helfand and Yukiko Tagami. Theory of the interface between immiscible polymers. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Letters*, 9(10) :741–746, October 1971.
- [11] K. R. Shull. Theory of end-adsorbed polymer brushes in polymeric matrices. *The Journal of chemical physics*, 94 :5723, 1991.
- [12] Kenneth R. Shull and Edward J. Kramer. Mean-field theory of polymer interfaces in the presence of block copolymers. *Macromolecules*, 23(22) :4769–4779, 1990.
- [13] ST Milner, TA Witten, and ME Cates. Theory of the grafted polymer brush. *Macromolecules*, 21(8) :2610–2619, 1988.
- [14] E. B. Zhulina, O. V. Borisov, and L. Brombacher. Theory of a planar grafted chain layer immersed in a solution of mobile polymer. *Macromolecules*, 24(16) :4679–4690, 1991.
- [15] ST Milner, TA Witten, and ME Cates. Effects of polydispersity in the end-grafted polymer brush. *Macromolecules*, 22(2) :853–861, 1989.
- [16] Ralph H. Colby, Lewis J. Fetters, and William W. Graessley. The melt viscosity-molecular weight relationship for linear polymers. *Macromolecules*, 20(9) :2226–2237, 1987.

- [17] Emmanuel Durliat. *Etude expérimentale du glissement d'un polymère fondu sur une surface solide décorée de polymère*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 1997.
- [18] Prince E. Rouse Jr. A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers. *The Journal of Chemical Physics*, 21(7) :1272–1280, July 1953.
- [19] PG de Gennes. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. *The Journal of Chemical Physics*, 55(2) :572–579, 1971.
- [20] L. Leger, H. Hervet, P. Auroy, E. Boucher, and G. Massey. The reptation model : tests through diffusion measurements in linear polymer melts. In J-M. Piau and J-F. Agassant, editor, *Rheology Series*, volume Volume 5 of *Rheology for Polymer Melt Processing*, pages 1–16. Elsevier, 1996.
- [21] Bruno H. Zimm. Dynamics of polymer molecules in dilute solution : Viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss. *The Journal of Chemical Physics*, 24(2) :269–278, February 1956.
- [22] Marie-Françoise Marmonier. *Etude par diffusion Rayleigh forcée de la lumière de la dynamique de chaînes de polymères enchevêtrées : contribution des processus de reptation et de relachement de contraintes*. PhD thesis, Paris 6, 1985.
- [23] H. Hervet, L. Leger, and F. Rondelez. Self-diffusion in polymer solutions : a test for scaling and reptation. *Physical Review Letters*, 42(25) :1681–1684, 1979.
- [24] John R. Schaefgen and Paul J. Flory. Synthesis of multichain polymers and investigation of their viscosities1. *Journal of the American Chemical Society*, 70(8) :2709–2718, 1948.
- [25] Lewis J. Fetters, Andrea D. Kiss, Dale S. Pearson, Gunther F. Quack, and F. Jerome Vitus. Rheological behavior of star-shaped polymers. *Macromolecules*, 26(4) :647–654, 1993.
- [26] P.G. De Gennes. Reptation of stars. *Journal de Physique*, 36(12) :1199–1203, 1975.
- [27] CM Roland and CA Bero. Normal mode relaxation in linear and branched polyisoprene. *Macromolecules*, 29(23) :7521–7526, 1996.
- [28] D.S. Pearson and E. Helfand. Viscoelastic properties of star-shaped polymers. *Macromolecules*, 17(4) :888–895, 1984.
- [29] Nobu Y. Kuzuu and Masao Doi. Rheology of star polymers in concentrated solutions and melts. *Journal of Polymer Science : Polymer Letters Edition*, 18(12) :775–780, 1980.
- [30] D. R. Daniels, T. C. B. McLeish, R. Kant, B. J. Crosby, R. N. Young, A. Pryke, J. Allgaier, D. J. Groves, and R. J. Hawkins. Linear rheology of diluted linear, star and model long chain branched polymer melts. *Rheologica acta*, 40(5) :403–415, 2001.
- [31] CA Bero and CM Roland. Terminal relaxations in linear and three-arm star polyisoprenes. *Macromolecules*, 29(5) :1562–1568, 1996.
- [32] R. C. Ball. Dynamic dilution and the viscosity of star-polymer melts. *Macromolecules*, 22(4) :1911–1913, 1989.
- [33] M. Antonietti, J. Coutandin, and H. Sillescu. Diffusion of linear polystyrene molecules in matrixes of different molecular weights. *Macromolecules*, 19(3) :793–798, 1986.
- [34] S. T. Milner and T. C. B. McLeish. Parameter-free theory for stress relaxation in star polymer melts. *Macromolecules*, 30(7) :2159–2166, 1997.
- [35] S. T. Milner and T. C. B. McLeish. Arm-length dependence of stress relaxation in star polymer melts. *Macromolecules*, 31(21) :7479–7482, October 1998.
- [36] A. Karim, A. Mansour, G. P. Felcher, and T. P. Russell. Short-time relaxation at polymeric interfaces. *Physical Review B*, 42(10) :6846, 1990.

- [37] P. G. De Gennes. The formation of polymer/polymer junctions. In J.M. Georges, editor, *Tribology Series*, volume Volume 7 of *Microscopic Aspects of Adhesion and Lubrication Proceedings of the 34th International Meeting of the Société de Chimie Physique*, pages 355–367. Elsevier, 1981.
- [38] KP O'Connor and TCB McLeish. " molecular velcro " : dynamics of a constrained chain into an elastomer network. *Macromolecules*, 26(26) :7322–7325, 1993.
- [39] Thomas VILMIN. *Quelques Propriétés des Polymères en Couches Minces*. PhD thesis, Paris 6, Paris, 2006.
- [40] JM Deutsch and H. Yoon. Dynamics of a grated chain in contact with a rubber network : A monte carlo study. *Macromolecules*, 27(20) :5720–5728, 1994.
- [41] M. Geoghegan, C. J. Clarke, F. Boué, A. Menelle, T. Russ, and D. G. Bucknall. The kinetics of penetration of grafted polymers into a network. *Macromolecules*, 32(15) :5106–5114, July 1999.
- [42] T Vilmin, C Tardivat, L Léger, H Brown, and E Raphael. Interdigitation between surface-anchored polymer chains and an elastomer : Consequences for adhesion promotion. *Europhysics Letters (EPL)*, 68(4) :543–549, November 2004.
- [43] de Gennes, P. G. Ecoulements viscométriques de polymères enchevêtrés. *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1979.
- [44] Tatiana SCHMATKO. *Etude expérimentale des mécanisme moléculaires de la friction fluides simples/solide. Rôle des interactions et de la rugosité à l'échelle nanométrique*. PhD thesis, Paris 6, 2003.
- [45] J. Baudry, E. Charlaix, A. Tonck, and D. Mazuyer. Experimental evidence for large slip effect at a nonwetting fluid solid interface. *Langmuir*, 17(17) :5232–5236, 2001.
- [46] O. Baumchen and K. Jacobs. Slip effects in polymer thin films. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22(3) :033102, January 2010.
- [47] K. B. Migler, H. Hervet, and L. Leger. Slip transition of a polymer melt under shear stress. *Physical Review Letters*, 70(3) :287–290, January 1993.
- [48] E Durliat, H Hervet, and L Leger. Influence of grafting density on wall slip of a polymer melt on a polymer brush. *Europhysics Letters (EPL)*, 38(5) :383–388, May 1997.
- [49] F. Brochard and P. G. De Gennes. Shear-dependent slippage at a polymer/solid interface. *Langmuir*, 8(12) :3033–3037, 1992.
- [50] F. Brochard-Wyart, C. Gay, and P.G. De Gennes. Slippage of polymer melts on grafted surfaces. *Macromolecules*, 29(1) :377–382, 1996.
- [51] Armand Adjari, Françoise Brochard-Wyart, Pierre-Gilles de Gennes, Ludwik Leibler, Jean-Louis Viovy, and Michael Rubinstein. Slippage of an entangled polymer melt on a grafted surface. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 204(1–4) :17–39, March 1994.
- [52] Cyprien Gay. *Nanorheologie et autre problèmes de polymères aux interfaces*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1997.
- [53] P. A. O'Connell and G. B. McKenna. Rheological measurements of the thermoviscoelastic response of ultrathin polymer films. *Science*, 307(5716) :1760–1763, March 2005.
- [54] Hugues Bodiguel and Christian Fretigny. Reduced viscosity in thin polymer films. *Physical Review Letters*, 97(26), December 2006.
- [55] Christopher M. Stafford, Bryan D. Vogt, Christopher Harrison, Duangrut Julthongpiput, and Rui Huang. Elastic moduli of ultrathin amorphous polymer films. *Macromolecules*, 39(15) :5095–5099, July 2006.

- [56] J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, J. R. Stevens, and J. R. Dutcher. Effect of free surfaces on the glass transition temperature of thin polymer films. *Physical Review Letters*, 77(10) :2002, 1996.
- [57] Simone Napolitano, Simona Capponi, and Bram Vanroy. Glassy dynamics of soft matter under 1d confinement : How irreversible adsorption affects molecular packing, mobility gradients and orientational polarization in thin films. *The European Physical Journal E*, 36(6), June 2013.
- [58] Oswald Prucker, Stefan Christian, Harald Bock, Jürgen Rühle, Curtis W. Frank, and Wolfgang Knoll. On the glass transition in ultrathin polymer films of different molecular architecture. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 199(7) :1435–1444, 1998.
- [59] James A. Forrest and Kari Dalnoki-Veress. The glass transition in thin polymer films. *Advances in Colloid and Interface Science*, 94(1) :167–195, 2001.
- [60] David S. Fryer, Paul F. Nealey, and Juan J. de Pablo. Thermal probe measurements of the glass transition temperature for ultrathin polymer films as a function of thickness. *Macromolecules*, 33(17) :6439–6447, August 2000.
- [61] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara. *Ellipsometry and polarized light*. North-Holland . sole distributors for the USA and Canada, Elsevier Science Publishing Co., Inc., 1987.
- [62] John R. Vig. UV/ozone cleaning of surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 3(3) :1027–1034, May 1985.
- [63] K. Swaminatha Iyer, Bogdan Zdyrko, Hauke Malz, Jürgen Pionteck, and Igor Luzinov. Polystyrene layers grafted to macromolecular anchoring layer. *Macromolecules*, 36(17) :6519–6526, August 2003.
- [64] Céline Cohen. *Mécanisme moléculaire de la friction aux interfaces polymères souples*. PhD thesis, Université Paris XI, 2011.
- [65] J. P. Folkers, M. Deruelle, E Durliat, H. Hervet, and L. Leger. Résultats non publiés. 2000.
- [66] Caroline Tardivat. *Etude des mécanismes d'adhésion entre un élastomère et du verre. Renforcement de l'interface par une couche d'adhésif, ou par des chaînes connectrices*. PhD thesis, Paris 11, November 1998.
- [67] K. L. Johnson, K. Kendall, and A. D. Roberts. Surface energy and the contact of elastic solids. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 324(1558) :301–313, September 1971.
- [68] J. Chadwick. The existence of a neutron. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 136(830) :692–708, June 1932.
- [69] JA. Nelder and R. Mead. A simplex method for function minization. *Computer Journal*, 7(4) :308–313, 1965.
- [70] Christian Marzolin. *Structure et pénétrabilité de couches de polymère ancrées sur une surface*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 1995.
- [71] CJ Clarke. The kinetics of polymer brush penetration in to a high molecular weight matrix. *Polymer*, 37(21) :4747–4752, 1996.
- [72] Malcolm L. Williams, Robert F. Landel, and John D. Ferry. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 77(14) :3701–3707, 1955.
- [73] F. S. Bates and G. D. Wignall. Non-ideal mixing in binary blends of perdeuterated and protonated polystyrenes. *Macromolecules*, 19(3) :932–934, 1986.

- [74] R. Schnell, M. Stamm, and C. Creton. Direct correlation between interfacial width and adhesion in glassy polymers. *Macromolecules*, 31(7) :2284–2292, 1998.
- [75] P. F. Green, P. J. Mills, C. J. Palmstrøm, J. W. Mayer, and E. J. Kramer. Limits of reptation in polymer melts. *Physical Review Letters*, 53(22) :2145–2148, 1984.
- [76] W Devos and F Leermakers. Modeling the structure of a polydisperse polymer brush. *Polymer*, 50(1) :305–316, January 2009.
- [77] Gilles Massey. *Etude expérimentale du glissement de polymères fondus sous cisaillement à une interface solide*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, October 1995.
- [78] Y. Corvis, L. Barré, J. Jestin, J. Gummel, and F. Cousin. Asphaltene adsorption mechanism under shear flow probed by in situ neutron reflectivity measurements. *The European Physical Journal Special Topics*, 213(1) :295–302, December 2012.
- [79] Max Wolff, Roland Steitz, Philipp Gutfreund, Nicole Voss, Stefan Gerth, Marco Walz, Andreas Magerl, and Hartmut Zabel. Shear induced relaxation of polymer micelles at the solid liquid interface. *Langmuir*, 24(20) :11331–11333, October 2008.
- [80] Leslie A. Sasa, Eric J. Yearley, Michael S. Jablin, Robert D. Gilbertson, Adrienne S. Lavine, Jaroslaw Majewski, and Rex P. Hjelm. Shear induced metastable states of end-grafted polystyrene. *Physical Review E*, 84(2), August 2011.
- [81] Robert D. Deegan, Olgica Bakajin, Todd F. Dupont, Greb Huber, Sidney R. Nagel, and Thomas A. Witten. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, 389(6653) :827–829, October 1997.
- [82] William W. Graessley. Viscosity of entangling polydisperse polymers. *The Journal of Chemical Physics*, 47(6) :1942, 1967.
- [83] P Muller Buschbaum, J. S Gutmann, R Cubitt, and W Petry. Grazing incidence small angle neutron scatterin. an advanced scattering technique for the investigation of nanostructured polymer films. *Physica B : Condensed Matter*, 350(1–3) :207–210, 2004.
- [84] Ronald L. Jones, Sanat K. Kumar, Derek L. Ho, Robert M. Briber, and Thomas P. Russell. Chain conformation in ultrathin polymer films. *Nature*, 400(6740) :146–149, 1999.
- [85] Haiyun Lu, Wei Chen, and Thomas P. Russell. Relaxation of thin films of polystyrene floating on ionic liquid surface. *Macromolecules*, 42(22) :9111–9117, November 2009.
- [86] Katherine R. Thomas, Alexis Chenneviere, Günter Reiter, and Ullrich Steiner. Nonequilibrium behavior of thin polymer films. *Physical Review E*, 83(2), February 2011.
- [87] Katherine R. Thomas and Ullrich Steiner. Direct stress measurements in thin polymer films. *Soft Matter*, 7(17) :7839, 2011.
- [88] R. A. Jones, E. J. Kramer, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, and Schwarz. Surface enrichment in an isotopic polymer blend. *Physical Review Letters*, 62(3), January 1989.
- [89] J. L. Keddie, R. A. L. Jones, and R. A. Cory. Size-dependent depression of the glass transition temperature in polymer films. *EPL (Europhysics Letters)*, 27(1) :59, 1994.
- [90] G. Beaucage, R. Composto, and R. S. Stein. Ellipsometric study of the glass transition and thermal expansion coefficients of thin polymer films. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 31(3) :319–326, 1993.
- [91] Ranjeet S. Tate, David S. Fryer, Silvia Pasqualini, Martha F. Montague, Juan J. de Pablo, and Paul F. Nealey. Extraordinary elevation of the glass transition temperature of thin polymer films grafted to silicon oxide substrates. *The Journal of Chemical Physics*, 115(21) :9982, 2001.

- [92] Shinpei Yamamoto, Yoshinobu Tsujii, and Takeshi Fukuda. Glass transition temperatures of high-density poly(methyl methacrylate) brushes. *Macromolecules*, 35(16) :6077–6079, July 2002.
- [93] Scott T. Milner and Jane E. G. Lipson. Delayed glassification model for free-surface suppression of T_g in polymer glasses. *Macromolecules*, 43(23) :9865–9873, December 2010.
- [94] P. G. De Gennes. Glass transitions in thin polymer films. *The European Physical Journal E*, 2(3) :201–205, 2000.
- [95] Jane E. G. Lipson and Scott T. Milner. Local and average glass transitions in polymer thin films. *Macromolecules*, 43(23) :9874–9880, December 2010.
- [96] Yu Chai, Thomas Salez, Joshua D. McGraw, Michael Benzaquen, Kari Dalnoki-Veress, Elie Raphaël, and James A. Forrest. A direct quantitative measure of surface mobility in a glassy polymer. *Science*, 343(6174) :994–999, 2014.
- [97] Andra Dedinaite. Biomimetic lubrication. *Soft Matter*, 8(2) :273, 2012.
- [98] Pouyan E. Boukany, Orin Hemminger, Shi-Qing Wang, and L. J. Lee. Molecular imaging of slip in entangled DNA solution. *Physical Review Letters*, 105(2), July 2010.
- [99] Josselin Vasquez. *Etude expérimentale des mécanismes moléculaires de la friction aux interfaces polymère fondu-solide*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2003.
- [100] I. P. Kaminow, L. W. Stulz, E. A. Chandross, and C. A. Pryde. Photobleaching of organic laser dyes in solid matrices. *Applied Optics*, 11(7) :1563–1567, 1972.
- [101] Céline Cohen, Denis Damiron, Sadok Ben Dkhil, Eric Drockenmuller, Frédéric Restagno, and Liliane Léger. Synthesis of well-defined poly(dimethylsiloxane) telechelics having nitrobenzoxadiazole fluorescent chain-ends via thiol-ene coupling. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 50(9) :1827–1833, 2012.
- [102] Manfred J. R. Cantow. *Polymer fractionation*. Academic Press, 1967.
- [103] J Davoust, P F Devaux, and L Leger. Fringe pattern photobleaching, a new method for the measurement of transport coefficients of biological macromolecules. *The EMBO Journal*, 1(10) :1233–1238, 1982.